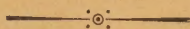


DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU CHLOROBENZENE
SOUS FORME DE DINITRO-2,4 PHENOL

APPLICATION AU DOSAGE SIMULTANE DU CHLOROBENZENE
ET DES HYDROCARBURES BENZENIQUES



THESE

présentée à la

FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY

MENTION " PHARMACIE "

par

CLAUDE DOMANCE

Pharmacien

Lauréat de la Faculté

Ex-Moniteur des Travaux Pratiques de Pharmacie

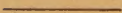
Assistant de Chimie Biologique

Diplômé du C.P.A.E

né à FOUGEROLLES le 26 août 1935



Soutenue le 26 Juin 1961 devant la Commission d'Examen



Président : M. le Doyen KAYSER

*Juges { M. BLOCH, Professeur
M. MIRJOLET, Délégué Maître de Conférences*

Adjoint au Jury: M. DOMANGE, Professeur à la Faculté de

Pharmacie de PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0012

DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU CHLOROBENZENE
SOUS FORME DE DINITRO-2,4 PHENOL

APPLICATION AU DOSAGE SIMULTANE DU CHLOROBENZENE
ET DES HYDROCARBURES BENZENIQUES

—:o:—

THESE

présentée à la

FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY

MENTION " PHARMACIE "

par

CLAUDE DOMANGE

Pharmacien

Lauréat de la Faculté

Ex-Moniteur des Travaux Pratiques de Pharmacie

Assistant de Chimie Biologique

Diplômé du C.P.A.E

né à FOUGEROLLES le 26 août 1935

Soutenue le 26 Juin 1961 devant la Commission d'Examen

Président : M. le Doyen KAYSER

Juges { *M. BLOCH, Professeur*
M. MIRJOLET, Délégué Maître de Conférences

Adjoint au Jury : M. DOMANGE, Professeur à la Faculté de

Pharmacie de PARIS



UNIVERSITE DE NANCY
=====

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

DOYEN

Professeur : F. KAYSER

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE PRINCIPAL

B. SEUROT

PERSONNEL ENSEIGNANT

PROFESSEURS

M.	MEUNIER A.	Pharmacie galénique
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Matière médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J. G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences naturelles
	BLOCH J. M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie chimique
	BERNANOSE A.	Physique
Mlle	BESSON S.	Pharmacodynamie

MAITRES DE CONFERENCES-AGREGES

MM.	BENE R.	Microbiologie
	MIRJOLET M. (délégué)	Sciences physico-chimiques
	PIERFITTE M. (délégué)	Chimie biologique

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Biochimie technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie

MARCHAL J. G.	Parasitologie
STEIMETZ E.	Mycologie-Minéralogie
BLOCH J. M.	Chimie minérale
SOLEIL J.	Chimie organique
BERNANOSE A.	Optique et acoustique

GRANGER (Professeur à la
Faculté de Droit)

Déontologie

Mlle	BESSON S.	Techniques spéciales et méthodes modernes d'analyses
MM.	BENE R.	Bactériologie
	ANZIANI P.	Caractères analytiques des sels
Mme	LASSEUR A.	Techniques spéciales d'analyses bactériologiques
MM.	MIRJOLET M.	Chimie analytique
	PIERFITTE M.	C. E. S. Chimie biologique
Mlle	HEINRICH S.	Matière médicale

CHEFS DE TRAVAUX

M.	ANZIANI P.	Chimie
Mme	LASSEUR A.	Microbiologie-Parasitologie
MM.	VILLOUTREIX J. (Stagiaire)	Micrographie
	MARTIN J. A. (Délégué)	Chimie
Mlle	GIRARD Th. (Déléguée)	Microbiologie technique
Mlle	LAURENT F. (Déléguée)	Physique
Mlle	DAUCHY S. (Déléguée)	Chimie biologique
Mlle	HEINRICH S. (Déléguée)	Sciences pharmaceutiques

Doyen honoraire : M. RICHARD, Recteur de l'Académie de
MONTPELLIER.

Professeurs honoraires : M. CORDEBARD - M. DOURIS.

A MES PARENTS,

modeste témoignage de ma profonde
affection

A MON COUSIN LOUIS DOMANGE,

Professeur à la Faculté de Pharmacie
de PARIS

Membre de mon Jury

en témoignage de mon affectueuse
reconnaissance

A TOUS LES MIENS ET A TOUS MES
AMIS

A MON PRESIDENT DE THESE,

Monsieur le Doyen KAYSER
Professeur de Chimie

A MES JUGES,

Monsieur le Professeur BLOCH
Professeur de Toxicologie

Monsieur MIRJOLET
Délégué Maître de Conférences

A TOUS MES MAITRES DE LA FACULTE DE
PHARMACIE DE NANCY

Hommage respectueux

- TABLE DES MATIERES -
=====

<u>AVANT-PROPOS</u>	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : Etude bibliographique des méthodes basées sur la réaction de JANOVSKY</u>	
1°) Origines	4
2°) Première adaptation à la détermination du benzène	6
3°) Perfectionnements apportés à la méthode	
a) Améliorations générales	
- Choix du mode de nitration	6
- Choix de la cétone	6
- Nature et concentration de l'alcali	7
- Durée de l'agitation	7
b) Modes opératoires particuliers : appareils utilisés pour le dosage dans l'air et les milieux biologiques	7
4°) Actions gênantes	
a) Dues aux homologues supérieurs du benzène	7
b) Dues aux autres substances	10
<u>CHAPITRE 2 : Etude du mécanisme de la réaction</u>	
A) Etude bibliographique	12
1°) Hypothèse de REITZENSTEIN et STAMM	12
2°) Hypothèse de CANBÄCK	13
B) Recherches personnelles	
1°) Oxydation permanganique	15
2°) Action de la potasse alcoolique sur le chloro-1 dinitro-2,4 benzène	15
3°) Condensation du m. dinitrobenzène et du chloro-1 dinitro-2,4 benzène avec l'acétone et la potasse à 50 %	17
a) Cas du m. dinitrobenzène	17
b) Cas du chloro-1 dinitro-2,4 benzène	18
<u>Partie expérimentale</u>	
A) Dinitro-2,4 phénylhydrazone de la dinitro-2,4 phénylacétone	21
1°) Préparation de la dinitro-2,4 phénylacétone	21
2°) Obtention de la dinitro-2,4 phénylhydrazone	21
B) Oxydation permanganique du colorant violet fourni par le m. dinitrobenzène avec l'acétone en milieu alcalin	

1°) Oxydation par une solution acétonique de MnO_4K	21
2°) Oxydation par une solution aqueuse de MnO_4K	22
C) Action de la potasse alcoolique sur le chloro-1 dinitro-2,4 benzène	22
D) Isolement du m. dinitrobenzène de la solution violette qu'il fournit avec l'acétone en milieu alcalin	23
E) Action de l'acétone et de la potasse sur le chloro-1 dinitro-2,4 benzène	23

CHAPITRE 3 : Elimination de l'action gênante due au chlorobenzène et établissement d'une méthode permettant son dosage spectrophotométrique

A) Principe de la méthode normalisée de FABRE et TRUHAUT	24
B) Etude de la coloration jaune du dinitro-2,4 phénol dans une cétone en milieu alcalin	25
1°) Spectre d'absorption	26
2°) Courbe d'étalonnage	26
3°) Limite de solubilité	26
C) Hydrolyse du chloro-1 dinitro-2,4 benzène	28
1°) Hydrolyse du chloro-1 dinitro-2,4 benzène	28
2°) Spectre d'absorption du produit d'hydrolyse	29
3°) L'hydrolyse est-elle totale ?	29
4°) Courbe d'étalonnage	29
5°) Dosage du chlore libéré	30
6°) Influence de l'agent hydrolysant	30
D) Dosage du chlorobenzène sous forme de dinitro-2,4 phénol	31
1°) Spectre d'absorption	31
2°) Courbe d'étalonnage	32
3°) Action de l'anhydride chromique	32
<u>Partie expérimentale</u>	39

CHAPITRE 4 : Comportement du m. dinitrobenzène et du dinitro-2,4 toluène soumis au traitement alcalin

A) Action des réactifs alcalins sur le m. dinitrobenzène	44
1°) Influence de la nature de l'alcalin	44
2°) Comparaison des spectres d'absorption avec et sans traitement hydrolytique	45
a) Sans traitement hydrolytique	45
b) Avec traitement hydrolytique	45
B) Dosage du benzène après nitration, oxydation et action de NaOH 0,1N, Courbe d'étalonnage	48
C) Action des réactifs alcalins sur le dinitro-2,4 toluène	49
<u>Partie expérimentale</u>	50

CHAPITRE 5 : Dosage des constituants d'un mélange contenant du benzène, du chlorobenzène et du toluène

A) Principe du dosage	56
B) Courbe d'étalonnage du chloro-1 dinitro-2,4 benzène à 570 mμ	57
C) Précision du dosage	57
D) Composés gênants	59
<u>Partie expérimentale</u>	60
1°) Réactifs	60
2°) Technique du dosage	60
a) Nitration	60
b) Dosage de la somme des constituants	60
c) Dosage du benzène et du chlorobenzène	61
d) Calculs	61
3°) Exemple numérique	62
4°) Mélanges benzène - chlorobenzène	63
5°) Mélanges benzène - chlorobenzène - toluène	63

CHAPITRE 6 : Applications pratiques

A) Analyse de produits industriels et commerciaux	66
1°) Colles à chaussures	67
2°) Détachants	67
B) Application au dosage dans le sang	68
1°) Appareil	68
2°) Entraînement et dosage du chlorobenzène à partir d'une suspension aqueuse de ce solvant	68
3°) Entraînement et dosage du chlorobenzène à partir de sang additionné de ce solvant	69
4°) Entraînement et dosage du chlorobenzène et du benzène à partir de sang additionné de ces deux produits	69
5°) Dosage du chlorobenzène dans le sang de cobayes intoxiqués par ce solvant	69
a) Intoxication des cobayes	70
b) Dosage du chlorobenzène	70
c) Résultats	71

<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	72
------------------------------	----

<u>INDEX BIBLIOGRAPHIQUE</u>	75
------------------------------	----

- AVANT - PROPOS -
=====

Qu'il me soit permis, tout d'abord, d'exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui, par leur dévouement, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur le Doyen KAYSER qui m'a fait le grand honneur d'accepter de présider le Jury de cette thèse. Ses critiques et ses judicieux conseils m'ont particulièrement aidé lors de la rédaction de ce travail et je lui en suis vivement reconnaissant. Que Monsieur le Doyen KAYSER veuille bien accepter l'expression de mes remerciements les plus sincères et de ma très respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur BLOCH m'a toujours réservé dans son laboratoire un accueil chaleureux. Il s'est constamment intéressé à mon travail tout au long de sa réalisation, me dispensant aide et conseils. Je prie Monsieur le Professeur BLOCH de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde et très sincère reconnaissance.

Je suis particulièrement heureux de pouvoir remercier mon Maître, Monsieur MIRJOLET, Délégué Maître de Conférences, qui m'a accueilli dans son laboratoire, pendant ma scolarité, comme moniteur de Travaux Pratiques. Lorsque, mon diplôme acquis, j'ai voulu entreprendre un travail expérimental, Monsieur MIRJOLET m'a vivement encouragé, et je lui dois la plus grande partie de cette thèse. Qu'il soit remercié pour la très grande sollicitude avec laquelle il n'a cessé de me prodiguer ses précieux conseils. Pendant les cinq années passées dans son laboratoire, j'ai pu apprécier sa haute compétence et ses vastes connaissances théoriques et pratiques qui n'ont d'égales que sa grande simplicité.

J'adresse à Monsieur MIRJOLET le modeste témoignage de mon immense gratitude et de ma respectueuse affection.

Il m'est très agréable de voir siéger dans mon Jury de thèse Monsieur le Professeur DOMANGE, de la Faculté de Pharmacie de PARIS. Il s'est toujours intéressé à moi avec beaucoup de bienveillance et m'a permis d'entrer en relation avec le Professeur CANBACK, de STOCKHOLM, dont les travaux m'ont été d'une aide précieuse. J'en suis très reconnaissant à mon Cousin et je le prie d'accepter mes sincères remerciements et mes sentiments affectueux.

Ma gratitude et mes hommages respectueux s'adressent également à Mademoiselle le Professeur BESSON qui m'a fourni les animaux d'expérimentation dont j'ai eu besoin.

Que mon Maître de stage, Monsieur BIAGGI, qui a su développer en moi l'amour de la Pharmacie, accepte mes remerciements et trouve ici le témoignage de ma très sincère amitié.

A tous mes Maîtres de la Faculté de Pharmacie, Professeurs, Maîtres de Conférences, Chefs de Travaux Pratiques et Assistants, j'exprime ma profonde reconnaissance et mon très respectueux attachement.

---o0o---

- INTRODUCTION -
=====

Le benzolisme est une intoxication grave provoquée par l'inhalation des vapeurs émises par les benzols, mélanges en proportions variables de benzène avec ses homologues supérieurs. De tous les constituants des benzols, le benzène est de très loin le plus nocif à cause de sa volatilité et de son mode particulier de transformation dans l'organisme. La teneur en benzène conditionne donc directement la toxicité d'un benzol.

Il est généralement admis que 70 % du benzène respiré sont éliminés par l'expiration. Le reste se dissout tout d'abord dans le sang où il est partiellement transformé en phénol et diphénols puis en dérivés sulfoconjugués que le rein élimine. Très liposoluble, le benzène restant, soit 16 à 18 % du benzène inspiré, quitte ensuite le sang pour se fixer sur les tissus riches en matières grasses, surtout :

- Dans les centres nerveux, provoquant les manifestations nerveuses et cérébrales de l'intoxication aiguë.

- Dans les graisses et la moelle osseuse, provoquant les perturbations sanguines de l'intoxication chronique, beaucoup plus fréquente que le benzolisme aigu.

Devant le nombre et la gravité des accidents benzoliques, le législateur a parfois interdit, toujours réglementé l'emploi du benzène et des benzols légers. Des textes officiels relatifs à la prévention des intoxications, à l'hygiène et à la sécurité des travailleurs, l'apparition de solvants de remplacement et en particulier des solvants chlorés, ont occasionné une diminution notable de la fréquence et de la gravité des intoxications.

Le chlorobenzène, solvant chloré cyclique le plus utilisé, n'est pas classé dans les benzols. Aussi n'est-il pas assujéti à la réglementation relative à la prévention du benzolisme professionnel. Moins toxique que le benzène, son utilisation n'est cependant pas sans danger. Puissant narcotique, il irrite le foie, les yeux et les voies respiratoires mais n'entraîne pas les troubles sanguins de l'intoxication benzénique.

Le benzénisme reste cependant l'une des maladies professionnelles les plus redoutables : 1.280 intoxications, dont 30 mortelles, ont été déclarées à l'Inspection du Travail de 1947 à 1955. Toutefois, la diminution est régulière depuis 1951. L'application de la législation sur le benzolisme et, plus spécialement, celle du décret du 29 décembre 1948 (modifié

par les décrets du 19 janvier 1951 et du 11 juillet 1955) relatif à "l'interdiction d'emploi de certains dissolvants renfermant des hydrocarbures benzéniques pour l'exécution de certains travaux", implique immédiatement la connaissance précise des différents composants aromatiques d'un solvant complexe.

L'on conçoit mieux, dès lors, l'importance que revêt la détermination spécifique du benzène d'une part, de ses homologues supérieurs d'autre part, dans les produits industriels et commerciaux, dans l'atmosphère des ateliers et dans le sang.

Les méthodes physiques ou chimiques permettant de doser les hydrocarbures benzéniques et leurs dérivés sont maintenant nombreuses et il nous paraît utile de les rappeler brièvement.

1°) Méthodes physiques :

- a) par adsorption : sur gel de silice (105) (53), carbogels (32), charbons activés (7) (8) (33) (40) (72) (88).
- b) par congélation : dans un bain très froid (94).
- c) par polarographie : après nitration des hydrocarbures (73) (92) (102).
- d) par spectrographie : la spectrographie infra-rouge (49) (50) semble présenter un avantage sur la spectrographie ultra-violette (26) (35) (36).
- e) par distillation et chromatographie gaz-liquide (74)

2°) Méthodes chimiques :

- a) Par absorption : au moyen du cyanure de Nickel ammoniacal ou du nitrate de Nickel ammoniacal (18) (19) (82) (89).
- b) Par combustion : (86)
- c) Par la coloration fournie en présence d'un réactif nitro-mercureux (3).
- d) Par les méthodes utilisant la transformation des hydrocarbures en dérivés nitrés :
 - Pesée du composé nitré après extraction (48).
 - Réduction des groupements NO_2 par $\text{Zn} + \text{ClH}$ et dosage de l'amine obtenue par une solution titrée de $\text{NO}_2 \text{Na}$. (34)
 - Titrage volumétrique au moyen du chlorure titaneux (22) (23) (34) (98) ou du chlorure stanneux (15).

- Dosage spectrophotométrique en utilisant la coloration obtenue avec une cétone en milieu alcalin.

Certaines de ces méthodes manquent de spécificité ou de sensibilité, d'autres sont difficiles à appliquer, d'autres enfin demandent des appareillages compliqués ou encore peu répandus. Rapidement, les chimistes se sont aperçus que le meilleur moyen de doser les hydrocarbures benzéniques serait celui basé sur la réaction de JANOVSKY, c'est-à-dire sur la propriété que possèdent les dérivés dinitrés aromatiques de réagir avec une cétone en milieu alcalin. Les méthodes de dosage utilisant cette réaction sont en effet, simples, précises et sensibles.

Mais le monochlorobenzène et le monobromobenzène réagissent comme le benzène, enlevant ainsi toute spécificité et toute précision à sa détermination colorimétrique. Leur présence conduit donc à une action gênante que l'on exprime maintenant, d'une manière courante, par le mot "interférence", bien qu'il s'agisse en réalité d'un terme de physique s'appliquant aux phénomènes lumineux.

L'élimination de cette interférence, en vue de rendre plus spécifique le dosage du benzène, constitue le but de notre travail.

- CHAPITRE PREMIER -

- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES

BASEES SUR LA REACTION DE JANOVSKY -

- CHAPITRE PREMIER -

- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES BASEES SUR LA
REACTION DE JANOVSKY -

De toutes les méthodes permettant de doser le benzène et ses homologues, celles utilisant la coloration violette fournie par les dérivés métadinitrés des hydrocarbures aromatiques, en présence d'une cétone en milieu alcalin, sont les plus importantes et les plus employées.

1°) Origines :

Cette réaction de coloration est connue depuis longtemps, puisque JANOVSKY (67) (68) l'a signalée en 1886 et 1891 : il a montré que l'on obtient des colorations bleues ou violettes par action de certains hydrocarbures aromatiques métadinitrés, avec l'acétone et une solution aqueuse de potasse à 10 %. Il a précisé en outre, que les dérivés mononitrés ne fournissent aucune coloration.

BELA von BITTO (10), l'année suivante, généralise la réaction en l'appliquant à de nombreux aldéhydes et cétones, en présence du métadinitrobenzène, du dinitro-2,4 toluène et du dinitro-1,3 naphtalène, l'alcali utilisé étant la potasse.

WILLGERODT (104), en 1892, décrit la même réaction.

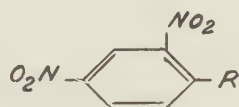
TAYLOR et RINKENBACH (100) ainsi que RUDOLPH (93), mentionnent des colorations obtenues à partir de produits mono-, di- et trinitrés dans les conditions décrites ci-dessus.

BOST et NICHOLSON (12), en 1935, élargissant le champ des expériences, essaient de déterminer les limites du test coloré dans la recherche des composés nitrés. Leurs travaux portent sur de nombreux dérivés mono-, di-, et trinitrés benzéniques. Ils mettent particulièrement en évidence l'effet sur la coloration de la présence sur le noyau de groupements ou substituants variés tels que aldéhyde, alcoyle, amine, ester, carboxyle, halogène, hydroxyle et méthoxyle. Ils soulignent aussi l'importance capitale de la position des groupes nitrés dans la molécule. Des expériences de BOST et NICHOLSON, on peut tirer plusieurs conclusions :

a) Les dérivés mononitrés ne donnent aucune coloration. Certains dérivés dinitrés fournissent une coloration pourpre et les dérivés

trinitrés une coloration rouge sang.

b) Si, dans les dérivés dinitrés, il existe un groupement aminé, amine substituée, ou hydroxylé, on n'obtient pas de coloration rouge. L'acylation du groupement aminé ou hydroxylé ne supprime pas l'effet inhibiteur de ces groupements. Par contre, si l'hydroxyle est étherifié, la réaction normale se produit et il se développe une coloration pourpre. L'action inhibitrice la plus puissante est celle de l'hydroxyle. Les halogènes fixés sur le noyau n'empêchent pas la réaction de se produire alors que la présence d'un carboxyle peut, soit l'inhiber, soit diminuer très sensiblement son intensité. On peut citer comme exemples une série de dérivés dinitrés répondant à la formule générale suivante :



Les différents produits nitrés et les colorations qu'ils fournissent avec l'acétone et une solution aqueuse de soude à 5 % figurent dans le tableau ci-après.

R	Nom du dérivé	Coloration obtenue avec l'acétone et NaOH à 5 %	
- CH ₃	Dinitro-2,4 toluène		Violette
- NH ₂	Dinitro-2,4 aniline		Jaune
- NHCOCH ₃	Dinitro-2,4 acétanilide		Jaune
- OH	Dinitro-2,4 phénol		Jaune
- OCH ₃	Dinitro-2,4 anisole		Violette
- Cl	Dinitro-2,4 chlorobenzène		Rouge violacé
- COOH	Acide dinitro-2,4 benzoïque		Pas de coloration

c) Si le noyau benzénique est très substitué, on n'obtient aucune coloration. C'est ce qu'on observe dans le cas du dinitro-2,4 triméthyl-1,3,5 benzène, du trinitro-2,4,6 triméthyl-1,3,5 benzène et du trinitro-2,4,6 diméthyl-1,3 ter butyl-5 benzène.

d) La position des groupements nitrés sur le noyau revêt une importance capitale. Ce fait est remarquable dans les dinitrobenzènes isomères : le métadinitrobenzène réagit très facilement, le paradinitrobenzène fournit une coloration rougeâtre instable virant au jaune verdâtre et l'orthodinitrobenzène est inactif.

2°) Première adaptation à la détermination du benzène :

Frappés par la sensibilité et la spécificité assez grandes de la coloration, les chercheurs ont été tout naturellement conduits à adapter une telle réaction au dosage du benzène soit dans des milieux complexes, soit dans l'atmosphère. L'augmentation du nombre des accidents dûs au benzolisme précipita les recherches.

Dès 1906, MOREL et CHAVASSIEU (81) appliquent la réaction à la recherche de divers oses.

PERONNET et TRUHAUT (85), en 1933, mettent au point une méthode de dosage des vapeurs de benzène dans une atmosphère, en utilisant le lévulose comme substance à groupe carbonyle. De nombreux perfectionnements sont ensuite apportés à la méthode.

3°) Perfectionnements :

a) Des améliorations générales sont proposées concernant le mode de nitration (agent nitrant et température de nitration), le choix de la cétone, de l'alcali (nature et concentration) et le temps d'agitation.

1 - Choix du mode de nitration : Il est très important, car la formation des produits de nitration du benzène et du toluène est influencée par de nombreux facteurs. Ils ont fait l'objet d'études approfondies (4) (5) (6) (38) (51) notamment de HANCOCK et LAWS (41) (42) ainsi que de FABRE, TRUHAUT et PERON (30).

Les produits nitrés obtenus varient suivant que l'on utilise NO_3H concentré ou fumant, chaud ou froid, mélangé ou non avec SO_4H_2 concentré. On peut obtenir soit des dérivés mono-, di-, ou trinitrés, soit un mélange de ces trois produits.

La méthode généralement adoptée maintenant est celle de FABRE et TRUHAUT (29). Elle consiste en une nitration à 0° par le mélange NO_3H fumant - SO_4H_2 concentré à volumes égaux. On obtient uniquement et quantitativement des dérivés métadinitrés.

2 - Choix de la cétone : Il s'est révélé plus facile que le choix du mode de nitration. En 1935, von SZECZENYI NAGY (99) propose l'emploi

de l'acétone. La même année, SCHRENCK, PEARCE et YANT (95) adoptent la méthyl éthyl cétone, ainsi que FABRE en 1944 (25). Ce réactif, améliorant la sensibilité et la précision du dosage, est à peu près le seul utilisé actuellement.

3 - Nature et concentration de l'alcali : Elles jouent un rôle important dans l'intensité de la coloration violette obtenue finalement avec chaque dérivé dinitré. La potasse s'est révélée supérieure à la soude surtout dans le cas du toluène, comme l'ont montré FABRE et TRUHAUT (30). BAERNSTEIN (1) emploie une solution aqueuse de potasse à 70 %, FABRE et TRUHAUT à 50 %.

4 - Durée de l'agitation : Elle influe sur l'intensité de la coloration. BAERNSTEIN estime que 10 minutes d'agitation énergique sont suffisantes tandis que FABRE et TRUHAUT préconisent une heure de contact en agitant de temps en temps. Leur méthode actuelle conseille 15 minutes d'agitation à l'obscurité. L'instabilité de la coloration obtenue exige de toujours tenir compte du facteur temps.

b) Des modes opératoires particuliers : sont également proposés pour adapter la méthode générale à des dosages de carbures benzéniques dans l'air, dans des solvants complexes ou dans des milieux biologiques. Ils consistent surtout en des techniques d'entraînement des hydrocarbures (appareil de A. FABRE (24) et R. FABRE (25) pour le dosage dans l'atmosphère ou dans les viscères et le sang) ou de distillation fractionnée (appareil de l'A. F. N. O. R. NF M 07-002 et appareil de MARTIN et COURTEIX (74) pour les solvants complexes).

4°) Composés gênants :

Les produits interférant dans le dosage colorimétrique du benzène peuvent se classer en deux catégories : la première comprend les homologues supérieurs du benzène et la seconde les autres substances.

a) Interférences dues aux homologues supérieurs du benzène :

Nous rencontrons tout d'abord le toluène. Dans les mêmes conditions de nitration et de coloration que celles du benzène, il fournit une teinte très voisine, dont le maximum d'absorption se situe à la même longueur d'onde que celle du benzène : 570 mμ. Toutefois, à concentration égale, la teinte due au toluène est moins intense. (cf. courbes d'absorption (A) et (C), page 8).

Les trois xylènes et leurs homologues, à forte concentration seulement, fournissent une coloration faible.

La coloration observée avec l'éthylbenzène est beaucoup plus intense et serait gênante mais il ne se rencontre pratiquement pas dans les benzols.

Parmi les homologues supérieurs du benzène, le toluène est donc le seul qui pose un problème grave. Plusieurs solutions ont été proposées pour éliminer cette interférence.

DOLIN (20) (21) et MILTON (80) remarquent que l'acide acétique détruit la coloration due au toluène, tout en respectant celle due au benzène, mais l'addition d'acide acétique diminue la sensibilité et la stabilité des teintes observées.

BAERNSTEIN (1), en 1943, propose une excellente modification : l'addition d'une solution aqueuse saturée d'anhydride chromique au réactif nitrant. Il se produit alors une oxydation des dérivés nitrés des homologues supérieurs du benzène dans la chaîne latérale, oxydation qui les transforme en acides aromatiques nitrés ne fournissant plus de coloration avec la cétone en milieu alcalin. Dans ces conditions, le toluène, par exemple, est oxydé en acide dinitro-2,4 benzoïque inactif. On dose alors le benzène seul. Mais le dosage du toluène présente également un intérêt et il n'est plus possible par cette technique.

C'est pourquoi FABRE et ses collaborateurs se sont attachés à résoudre ce problème. En 1948, R. et A. FABRE (27) opèrent en réalisant deux dosages parallèles : l'un par la méthode habituelle, l'autre suivant une technique modifiée en ce qui concerne les réactifs nitrants et l'alcali. Dans ces dernières conditions, l'intensité de la teinte fournie par le toluène est fortement diminuée. Les taux respectifs de benzène et de toluène sont obtenus par résolution d'un système de deux équations à deux inconnues.

En 1950, FABRE et TRUHAUT (30) modifient leur méthode. Il n'y a plus qu'une seule nitration. Une partie des produits nitrés est agitée avec un "réactif alcalino-salin" ($\text{NaOH} + \text{CINa}$), l'autre partie avec de la potasse à 50 %. Un système de deux équations à deux inconnues permet de calculer la quantité de benzène et de toluène.

Plus récemment, (29) les mêmes auteurs présentent une "méthode normalisée" s'inspirant de celle de BAERNSTEIN. L'oxydation chromique s'effectue après la nitration et non plus simultanément. On dose alors le benzène seul (après oxydation) et la somme benzène-toluène (sans

ydation). La quantité de toluène est obtenue par simple différence. C'est méthode qui est actuellement couramment utilisée.

b) Interférences dues aux substances autres que les homologues benzène :

Certains composés, qui sont essentiellement des impuretés présentes dans les solvants industriels, peuvent passer dans la couche cétoque et donner une faible coloration jaune. GADASKIN (37) propose d'extraire préalablement les produits nitrés dans de l'éther. Après évaporation du solvant, on reprend par la butanone. L'erreur est ainsi éliminée. Mais l'oxydation chromique détruisant les impuretés, cette extraction à l'éther n'est plus nécessaire.

Aucune substance aliphatique (alcools, cétones, esters, hydrocarbures) n'est gênante.

Le monochlorobenzène, traité dans les conditions de dosage du benzène, est transformé en chloro-1 dinitro-2,4 benzène qui fournit une coloration rouge violacé par agitation avec la butanone et la potasse. Le maximum d'absorption de la teinte obtenue se situe à 540 m μ (cf. courbe (B), page 8). C'est trop voisin de celui du benzène (570m μ) pour permettre une différenciation au spectrophotomètre lorsqu'il s'agit d'un mélange. Le chloro-1 dinitro-2,4 benzène résiste à l'action de la solution saturée d'anhydride chromique. Ainsi la présence de chlorobenzène rend difficile et peu précis tout dosage de benzène. Le monobromobenzène se comporte exactement comme le chlorobenzène mais, solvant d'un prix élevé, il n'est que très rarement utilisé dans l'industrie.

Cependant, en se basant sur le décalage des maxima, FABRE et ses collaborateurs (28) ont proposé de doser séparément le benzène et le chlorobenzène dans un mélange en déterminant les densités optiques de la solution colorée, respectivement à 570 et 540 m μ . A l'aide d'un système d'équations tenant compte des coefficients d'extinction de la coloration du chlorobenzène à 570 m μ et du benzène à 540 m μ , il est possible de déterminer les teneurs respectives de l'échantillon en benzène et chlorobenzène.

Mais l'inconvénient d'une telle méthode est d'avoir une précision relativement faible. En effet, le chloro-1 dinitro-2,4 benzène absorbe assez fortement au maximum d'absorption du m. dinitrobenzène et inversement. De plus, comme la différence entre les deux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption n'est que de 30 m μ , ce dosage nécessite l'emploi d'un photomètre suffisamment sélectif et perfectionné.

Le problème pourrait être résolu de la manière suivante. En 1966, SEDIVEC (96) (97) met au point un dosage photométrique du chlorobenzène dans lequel le benzène n'interfère pas. Il est basé sur la réaction colorée

obtenue avec le chloro-1 dinitro-2,4 benzène en présence de pyridine et de soude. On pourrait donc pratiquer deux dosages sur le mélange : l'un, par la méthode de FABRE, permettrait de déterminer, à 570m μ , l'absorption due à l'ensemble benzène-chlorobenzène ; l'autre, par la méthode de SEDI-EC, fournirait la concentration du mélange en chlorobenzène et servirait à calculer l'absorption propre de ce dernier à 570 m μ . La différence entre ces deux absorptions conduirait à déterminer la teneur en benzène. Mais cette façon d'opérer est loin d'être rapide.

C'est pourquoi nous avons étudié ce problème afin de mettre au point, si possible, une méthode simple de dosage simultané du benzène et du chlorobenzène dans les mélanges de ces deux composés. Nous avons pour cela étudié en détail le mécanisme de la réaction colorée employée dans le dosage du benzène.

- CHAPITRE II -

- ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION -

- CHAPITRE II -
=====

- ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION -
=====

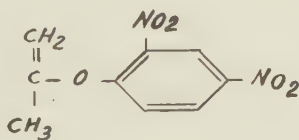
Connue depuis longtemps, la réaction de JANOVSKY (c'est-à-dire la propriété que possèdent certains composés nitrés de fournir une coloration violette avec une cétone en milieu alcalin) a fait l'objet de très nombreuses études. Plusieurs interprétations du mécanisme de la réaction ont été formulées et, aujourd'hui encore, aucune explication n'est pleinement satisfaisante.

A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE -

Parmi les travaux réalisés dans les années qui suivent la découverte de JANOVSKY, il faut citer ceux de JACKSON et ses collaborateurs (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66), de MEISENHEIMER (75) (76) (77) (78) (79), de WILLEGERODT (104), de HANTZSCH (43) (44) (45) (46) (47) et de REISSERT (90).

° Hypothèse de REITZENSTEIN et STAMM :

REITZENSTEIN et STAMM (91), en 1910, sont les premiers à proposer une hypothèse valable. En faisant réagir de "l'acétone sodée" (c'est-à-dire le mélange résultant de l'action du sodium sur l'acétone) sur du chloro-1 dinitro-2,4 benzène, ils isolent une poudre brune à laquelle ils attribuent, après analyse centésimale, la formule $C_9H_8N_2O_5$. Ils supposent qu'il s'agit de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène



BOST et NICHOLSON (12) acceptent cette hypothèse pour expliquer les colorations qu'ils obtiennent en condensant de nombreux dérivés nitrés avec de l'acétone en milieu alcalin.

BAERNSTEIN (1), mettant au point la réaction en vue de l'appliquer à un dosage du benzène, adapte cette théorie à l'interprétation de la condensation du m. dinitrobenzène avec l'acétone, en présence de potasse à 70 %. Pour lui, "l'évidence montre qu'il se produit une condensation entre la forme énolique de la cétone mise en oeuvre et une forme aci-nitrée du composé dinitré", avec élimination d'une molécule

d'eau :



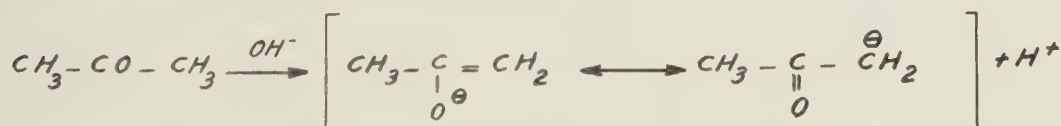
Cette opinion, admise ensuite par FABRE et ses collaborateurs (30) ainsi que par PORTER (87), est l'une des premières qui fasse apparaître le noyau benzénique sous une forme quinoïde.

Effectivement, elle est en accord avec les théories modernes expliquant l'origine de la couleur. WAHL (103) précise que pour faire apparaître la coloration d'une molécule, il faut faire apparaître des doubles liaisons et que ces doubles liaisons doivent être conjuguées. Si l'on détruit la conjugaison, on fait disparaître la coloration.

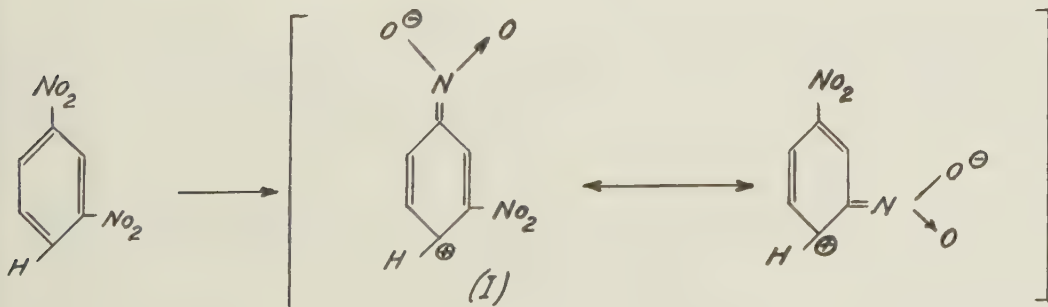
2° Hypothèse de CANBÄCK :

Mais l'hypothèse de BAERNSTEIN devient insuffisante car elle ne fait apparaître qu'une seule forme ionique de l'acétone : $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}_2$.
Il en existe une deuxième représentée ainsi : $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2^-$.

En milieu alcalin, l'acétone peut, en effet, se transformer en ions négatifs mésomères (39) suivant le schéma :



D'autre part, la théorie de la résonance permet de prévoir au moins les deux formes mésomères suivantes du métadinitrobenzène (2) (84) :

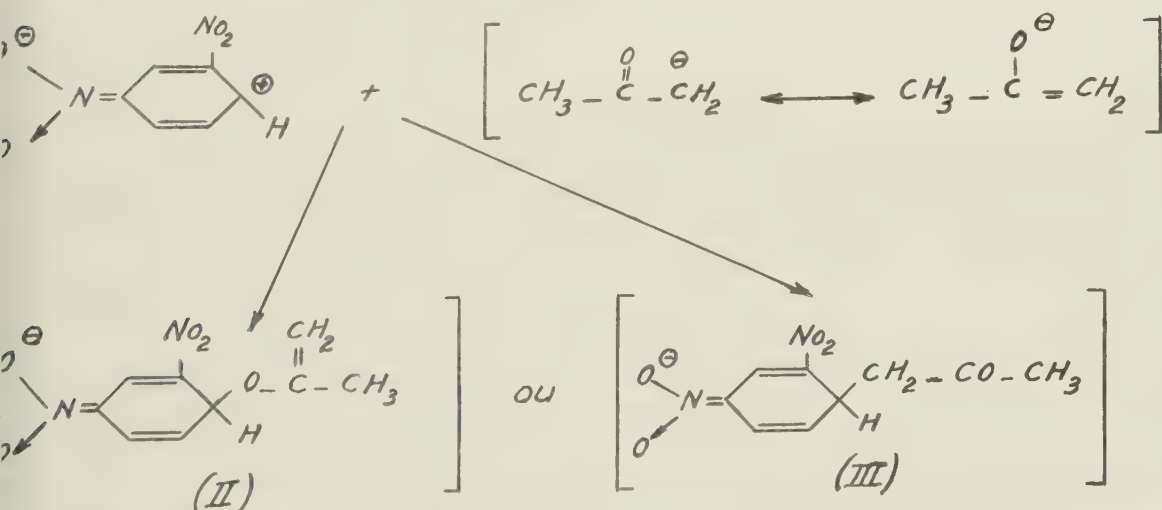


C'est pourquoi, reprenant en 1949 l'étude du mécanisme de la réaction, CANBACK (16) (17) formule des réserves quant à la théorie de EITZENSTEIN et STAMM et de BAERNSTEIN. Il n'a pas été possible d'isoler à nouveau le produit préparé par les auteurs allemands en 1910 et CANBACK pense qu'il n'y a aucune raison pour que ce composé engendre une coloration violette en présence d'alcali. Pour lui, il s'agirait d'un mélange de produits sur lesquels on ne connaît que peu de choses.

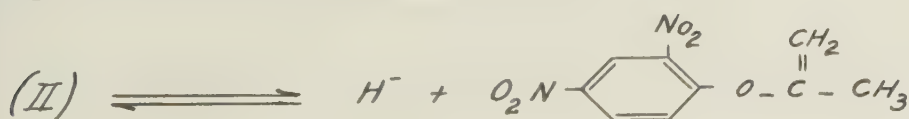
Constatant ensuite que non seulement les cétones, mais aussi les corps à groupements $-\text{CH}_2-\text{CN}$ et $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ peuvent se condenser avec le m. dinitrobenzène en milieu alcalin (17), CANBACK émet l'hypothèse suivante pour expliquer le développement de la réaction :

a) Dans une première phase, l'acétone se transforme en 2 ions négatifs (voir plus haut) et le m. dinitrobenzène donne les formes précédemment décrites et en particulier l'ion (I).

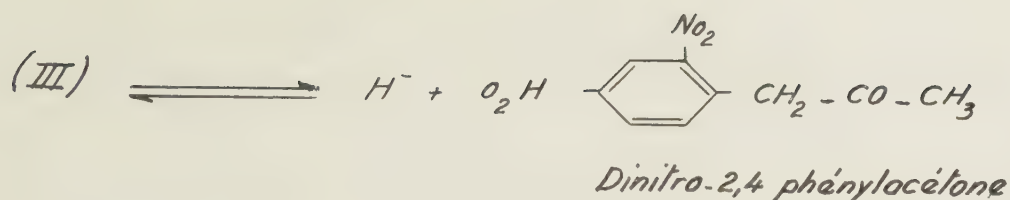
b) Puis, dans une deuxième phase, ces ions réagissent entre eux pour donner les ions (II) et (III) qui apporteraient la couleur.



c) Ceux-ci peuvent être considérés comme des ions résultant respectivement de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène et de la dinitro-2,4 phénylactone par une réaction schématisée ainsi :



Isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène



1°) Les ions H^- sont ensuite éliminés par oxydation :



CANBACK précise que cette réaction peut être considérée comme une substitution suivie d'une oxydation. Cependant toutes ses tentatives d'isolement de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène et de la dinitro-2,4 phénylacétone à partir du mélange réactionnel sont demeurées vaines. Aussi considère-t-il la liaison $-C-O-$ créée entre le noyau benzénique et l'acétone comme une "liaison entre un anion et un dipôle". Pour l'auteur, dans l'ion qui en résulte, l'ion acétone n'intervient que pour stabiliser la structure quinoïde du noyau benzénique et l'on doit attribuer la responsabilité de l'absorption lumineuse à l'anion (II) ou (III).

- B - RECHERCHES PERSONNELLES -

2°) Oxydation permanganique :

Nous avons soumis à l'oxydation permanganique, le produit coloré en violet obtenu par condensation du m. dinitrobenzène et de l'acétone en milieu alcalin, pour essayer d'obtenir, soit l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène, soit la dinitro-2,4 phénylacétone, soit un mélange de ces deux produits, après élimination de l'acétone. Mais nous n'avons décelé ni l'un ni l'autre :

a) La recherche d'une double liaison par ozonisation selon la méthode de DOEUVRE - NAVES (83) a été négative. Nous n'avons donc pas pu mettre en évidence la présence de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène.

b) D'autre part, faisant réagir la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur la dinitro-2,4 phénylacétone pure, nous avons obtenu une dinitro-2,4 phénylhydrazone bien cristallisée de point de fusion 189-191°C. Par contre, l'addition de dinitro-2,4 phénylhydrazine au mélange réactionnel ayant subi l'oxydation permanganique, n'a fourni aucun précipité.

3°) Action de la potasse alcoolique sur le chloro-1 dinitro-2,4 benzène :

Après cet échec, nous avons pris comme base les récents travaux de FARMER (31) pour tenter d'interpréter la réaction. L'auteur a

dié, en 1959, le mécanisme de la formation des composés colorés résultant du traitement du trinitro-1,3,5 benzène et de ses dérivés par des solutions alcalines. Il a notamment observé plusieurs stades dans l'action de la potasse méthylique sur le chlorure de picryle : la première phase, très rapide, fournit une coloration intense ; la deuxième, beaucoup plus lente, consiste en une diminution graduelle de la coloration accompagnant la formation de picrate de méthyle. L'examen des produits intermédiaires conduisit FARMER à préciser le mécanisme par une série de réactions.

Le chlorure de picryle et le chloro-1 dinitro-2,4 benzène sont des composés voisins. Celui-ci ne diffère de celui-là que par l'absence d'un groupement nitré en 6. C'est pourquoi nous avons agité du chloro-1 dinitro-2,4 benzène avec de la potasse et de l'éthanol. La coloration rouge orangée obtenue s'est rapidement transformée en une coloration plus jaune. Nous avons isolé de la solution et identifié deux produits cristallisés : l'un était le 1 dinitro-2,4 phénol, l'autre l'éther éthylique de ce phénol.

En nous inspirant des travaux de FARMER, nous pouvons proposer le mécanisme suivant pour interpréter la réaction :

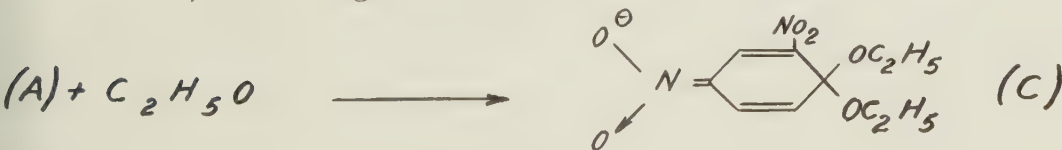


le produit (A) peut ensuite se comporter de deux manières :

a) Soit se décomposer en libérant des ions Cl^- pour donner le produit B :

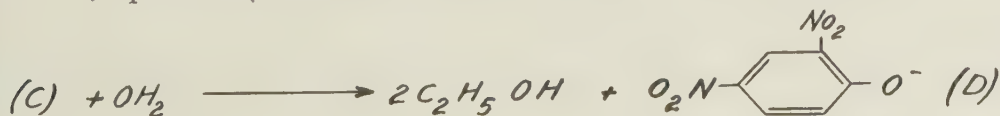


b) Soit réagir avec une nouvelle molécule d'alcool :

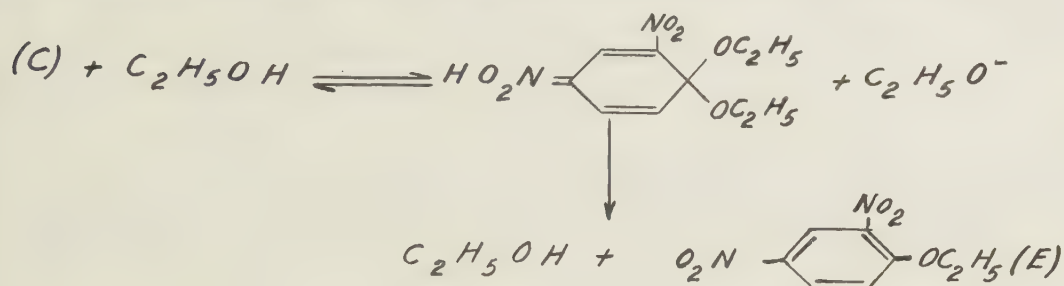


le produit (C), à son tour, peut se transformer de deux manières :

a) Soit par action de l'eau présente dans le milieu, pour donner le 1 dinitro-2,4 phénol (ou l'ion de ce phénol en milieu alcalin) :



b) Soit par action d'une nouvelle molécule d'alcool, pour donner un acide nitronique qui se décompose ensuite rapidement :



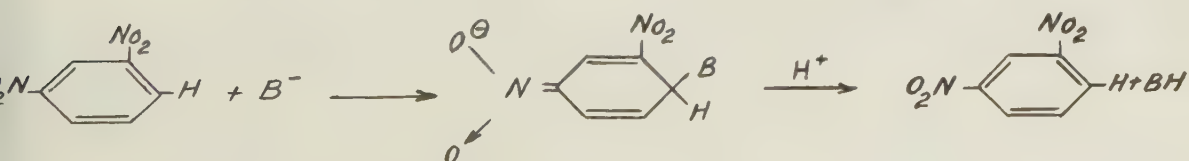
On obtient donc uniquement, en milieu alcalin, l'ion du dinitro-2,4 phénol et l'éther éthylique de ce phénol.

3°) Condensation du m. dinitrobenzène et du chloro-1 dinitro-2,4 benzène avec l'acétone et la potasse à 50 % :

Comme l'acétone donne également naissance, en milieu alcalin, à deux ions négatifs $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_2 = \overset{\ominus}{\text{C}} - \text{CH}_3$ (que nous représenterons pour plus de clarté par le symbole $\overset{\ominus}{\text{O}} \text{B}^-$), nous avons essayé d'appliquer ce mécanisme à la condensation du m. dinitrobenzène d'une part, et du chloro-1 dinitro-2,4 benzène d'autre part, avec l'acétone en présence d'une solution aqueuse de potasse.

a) Dans le cas du m. dinitrobenzène, la couche cétonique colorée en violet a été décantée et acidifiée légèrement. Après évaporation sous vide de l'acétone, le résidu brun obtenu est extrait à l'éther. L'éther est ensuite évaporé et le produit cristallisé résiduel ne contient pratiquement que du m. dinitrobenzène, à côté d'une faible quantité d'impuretés constituées par des substances polymérisées mal définies. En effet, dissous dans l'acétone et agité avec de la potasse à 50 %, il redonne une coloration violette dont le spectre, présentant une absorption maximale à 570 mμ, correspond à celui du m. dinitrobenzène. A 490 mμ, maximum d'absorption de la dinitro-2,4 phénylacétone traitée dans les mêmes conditions (voir page suivante), on ne décèle pas la présence de cette cétone.

La réaction peut s'expliquer par le mécanisme suivant :



Il n'y a pas fixation d'un deuxième ion B^- sur le cycle benzénique, comme il y avait eu précédemment fixation d'un deuxième ion $C_2H_5O^-$ sur le chloro-1 dinitro-2,4 benzène. En effet, la liaison - C - H est très peu labile alors que le chlore est très mobile dans la liaison - C - Cl quand le noyau est substitué par des groupements nitrés.

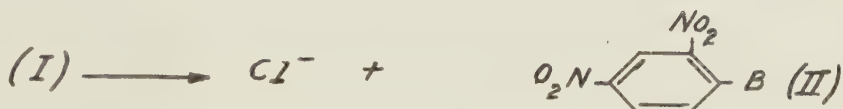
b) Dans le cas du chloro-1 dinitro-2,4 benzène, la mobilité du chlore permettrait de prévoir le mécanisme suivant dans la condensation du chloro-1 dinitro-2,4 benzène avec l'acétone en milieu alcalin :

1 -

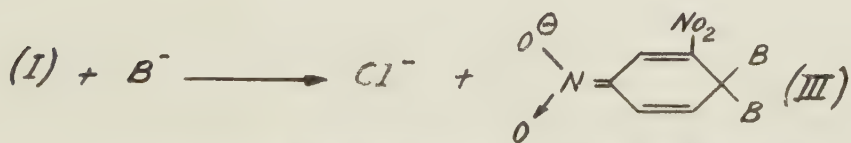


2 - L'ion (I) se transformerait ensuite de deux manières :

- Soit en se décomposant, avec libération de Cl^- , pour donner le composé II :



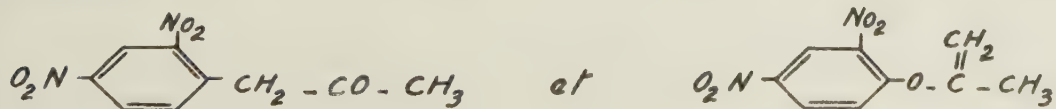
- Soit en réagissant avec un nouvel ion B^- , pour fournir l'ion (III)



3 - L'ion (III) se transformerait à son tour, suivant la réaction :



On obtiendrait donc finalement les composés II et IV qui sont identiques et peuvent s'écrire, en remplaçant B par les ions correspondant à l'acétone :



Il s'agit respectivement de la dinitro-2,4 phénylacétone et de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène.

Nous n'avons pu mettre en évidence, dans le mélange réactionnel, aucun de ces deux composés : pas de précipité avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine indiquant l'absence de dinitro-2,4 phénylacétone, réaction de DOEUVRE - NAVES négative indiquant l'absence d'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène. Toutes les tentatives que nous avons effectuées pour isoler l'un ou l'autre de ces composés sont demeurées vaines. Chaque fois, nous avons obtenu des produits résineux brunâtres en quantité relativement importante. Mais alors que, pour CANBÄCK, le chlore reste fixé sur le noyau, nous avons mis en évidence, dans la fraction aqueuse, la présence d'ions Cl^- par précipitation avec du nitrate d'argent en milieu nitrique.

Cependant, nous ne pensons pas qu'il se forme de la dinitro-2,4 phénylacétone. C'est un produit stable dans les conditions opérations précédentes, bien cristallisé, possédant un point de fusion bien défini. De plus, agitée avec de la potasse à 50 % et de l'acétone, elle fournit une coloration rouge dont le maximum d'absorption est situé à 490 m μ , longueur d'onde bien différente de celles où les absorptions du m. dinitrobenzène et du chloro-1 dinitro-2,4 benzène sont maximales (respectivement 570 et 540 m μ).

La coloration serait-elle due à l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène ? C'est un composé qui n'est pas décrit dans la littérature et nous n'avons pas réussi à le synthétiser malgré différentes méthodes essayées dans ce but :

- Condensation du propylène**α**bromé avec le dinitrophénate de sodium
- Condensation de "l'acétone sodée" avec le chloro-1 dinitro-2,4 benzène.
- Action de l'acétate d'isopropényle (ou acétone éno-lacétate) sur le dinitrophénol.

Nous n'avons jamais pu l'isoler des mélanges réactionnels. Par contre, nous avons presque toujours obtenu des résines brunâtres, pâteuses et non cristallisables. La littérature ne nous a fourni aucun renseignement sur les éthers-oxydes α -éthyléniques renfermant un cycle benzénique substitué. Aussi, nous est-il impossible de présumer de la stabilité de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène ni de la possibilité de son isolement.

En conclusion, les nombreux essais effectués ne nous permettent pas de proposer avec certitude un mécanisme pour expliquer la réaction

colorée employée dans le dosage du benzène. Cependant, il est probable que ce mécanisme doit être très voisin de celui que nous venons d'étudier. Il se forme peut-être de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène, mais sûrement pas de dinitro-2,4 phénylacétone.

- PARTIE EXPERIMENTALE -
=====

- DINITRO-2,4 PHENYLHYDRAZONE DE LA DINITRO-2,4 PHENYL -
ACETONE -
=====

Préparation de la dinitro-2,4 phénylacétone :

Nous l'avons synthétisée selon la méthode de BORSCHE (11) par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le dinitro-2,4 phénylacétoate d'éthyle, lui-même obtenu par condensation de l'acétoacétate d'éthyle avec le chloro-1 dinitro-2,4 benzène. La dinitro-2,4 phénylacétone pure est présentée sous la forme de longues aiguilles légèrement jaunâtres dont le point de fusion est de 74° C. (BORSCHE indique un point de fusion de 75°C).

Obtention de la dinitro-2,4 phénylhydrazone :

25 cg de dinitro-2,4 phénylhydrazine sont dissous, en chauffant, dans un mélange constitué de 5 cm³ d'acide sulfurique au 1/5 et de 5 cm³ d'éthanol. Après refroidissement, ils sont ajoutés à 20 cg de dinitro-2,4 phénylacétone en solution dans 10 cm³ d'éthanol. Il se forme aussitôt un précipité jaune de phénylhydrazone qui est recueilli sur verre frotté, séché et purifié par plusieurs cristallisations dans l'éthanol.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone de la dinitro-2,4 phénylacétone est constituée de fines aiguilles d'un jaune intense, dont le point de fusion est de 189 - 191° C. Cette phénylhydrazone n'est pas signalée dans la littérature.

- OXYDATION PERMANGANIQUE DU COLORANT VIOLET QUE
FURNIT LE METADINITROBENZENE AVEC L'ACETONE EN MILIEU
ACALIN -

Oxydation par une solution acétonique de MnO₄K :

170 mg de m. dinitrobenzène sont dissous dans 50 cm³ d'acétone et agités pendant 10 minutes avec 5 cm³ de lessive de potasse à 50 %. La solution acétonique violette est décantée et additionnée de 0,10 g de MnO₄K dans 5 cm³ d'acétone. Après une demi-heure d'agitation, la solution présente un léger précipité de bioxyde de manganèse. Elle est additionnée de bisulfite de sodium en quantité nécessaire pour la décolorer et de 10 cm³ d'acide sulfurique au 1/10 pour l'acidifier. Elle est ensuite filtrée, lavée avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium pour

enlever les impuretés, puis mise au repos une nuit sur du sulfate de sodium anhydre pour enlever l'eau. Après évaporation du solvant, il reste un résidu brun clair.

a) Une petite partie est diluée avec de l'acétone et agitée avec de la potasse à 50 %. Il se développe alors une intense coloration violette dont le spectre d'absorption, identique à celui du m. dinitrobenzène, présente une absorption maximale à 570 mμ.

b) Une deuxième partie du résidu est selon la technique de DOEUVRE - NAVES (83), dissoute dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'acide acétique puis soumise à l'ozonisation afin de mettre en évidence la présence d'une double-liaison. Cette recherche a été négative.

c) Une troisième partie du résidu est traitée par la dinitro-2,4 phénylhydrazine dans des conditions identiques à celles décrites à la page précédente. Nous n'avons pas obtenu de précipité de dinitro - 2,4 phénylhydrazone.

2°) Oxydation par une solution aqueuse de MnO_4K :

Elle a été effectuée de la même façon que la précédente sur 170 mg de m. dinitrobenzène mais avec 0,10 g de permanganate de potassium dissous dans 5 cm³ d'eau et la solution finale a été séchée sur du carbonate de potassium anhydre. Après évaporation du solvant, nous avons obtenu un résidu qui, traité dans les mêmes conditions que précédemment, a fourni les mêmes résultats.

C - ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR LE CHLORO-1 DINITRO-2,4 BENZENE -

1 g de chloro-1 dinitro-2,4 benzène est dissous dans 25 cm³ d'éthanol. La solution jaune pâle, additionnée de 5 cm³ de potasse à 50 %, fournit une coloration rouge orangé qui se transforme rapidement en une coloration plus jaune. L'alcool est évaporé sous vide et le résidu sirupeux obtenu est repris par l'eau, puis agité avec du benzène dans une ampoule à décantation.

1°) La couche benzénique est recueillie et, après évaporation du solvant, le résidu est purifié en le recristallisant dans l'éthanol. Les longues aiguilles soyeuses que l'on obtient possèdent un point de fusion de 86° C, comme l'éther éthylique du dinitro-2,4 phénol. Dissoutes dans l'acétone et agitées avec de la potasse à 50 %, elles fournissent une coloration violette dont le maximum d'absorption est situé à la même longueur d'onde que celui de l'éther éthylique du dinitro-2,4 phénol : 570 mμ.

2°) La fraction aqueuse récupérée après séparation de la couche benzénique, est acidifiée et extraite à l'éther. Le solvant est évaporé et l'on obtient un résidu qui, purifié, fond à 114°C, comme le dinitro-phénol. Le mélange de ces deux produits fond également à cette température. Le spectre de la coloration jaune que donne le résidu avec l'acétone et la potasse à 50 %, est identique à celui du dinitro-2,4 phénol.

Enfin, la présence d'ions Cl^- dans la phase aqueuse est facilement mise en évidence par précipitation avec du nitrate d'argent en milieu acide.

- ISOLEMENT DU M. DINITROBENZENE DE LA SOLUTION VIOLETTE QU'IL FOURNIT AVEC L'ACETONE EN MILIEU ALCALIN

1 g de m. dinitrobenzène est dissous dans 100 cm³ d'acétone et agité pendant une demi-heure avec 20 cm³ de potasse à 50 %. La couche aqueuse, fortement colorée en violet noir, est décantée. Acidifiée légèrement par addition d'acide chlorhydrique au 1/5, elle se décolore, devient incolore et présente une faible opalescence. Après évaporation sous vide de l'acétone, le résidu brun obtenu est extrait à l'éther dans lequel il se dissout presque en totalité. L'éther est ensuite évaporé et le produit résiduel obtenu, assez mal cristallisé, est purifié par recristallisations dans l'éthanol, ce qui permet d'éliminer des impuretés brunâtres insolubles dans ce solvant.

On obtient finalement de fines aiguilles colorées en jaune très pâle qui fondent à 89°C, comme le m. dinitrobenzène. Le spectre d'absorption de la coloration qu'elles fournissent avec l'acétone et la potasse est identique à celui du m. dinitrobenzène.

- ACTION DE L'ACETONE ET DE LA POTASSE SUR LE CHLORO-1 DINITRO-2,4 BENZENE

1 g de chloro-1 dinitro-2,4 benzène est traité comme le m. dinitrobenzène ci-dessus. On obtient finalement un résidu brun.

a) Une partie du résidu, traitée par la dinitro-2,4 phénylhydrazine dans les conditions décrites à la page 21, ne fournit aucun précipité, ce qui indique l'absence de dinitro-2,4 phénylacétone.

b) La réaction de DOEUVRE - NAVES, appliquée à une deuxième fraction du résidu, n'a pas permis la mise en évidence d'une double liaison. Ce qui indique l'absence d'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène.

- CHAPITRE I I I -
=====

MINATION DE L'INTERFERENCE DUE AU CHLOROBENZENE
=====

ETABLISSEMENT D'UNE METHODE PERMETTANT SON DOSAGE
=====

SPECTROPHOTOMETRIQUE
=====

NATION DE L'INTERFERENCE DUE AU CHLOROBENZENE ET
ABLISSEMENT D'UNE METHODE PERMETTANT SON DOSAGE
SPECTROPHOTOMETRIQUE

Nous avons souligné (voir page 9) que le monochlorobenzène et obromobenzène engendraient une coloration rouge violacé lorsqu'ils placés dans les conditions de dosage du benzène. Cette particularité pratiquement impossible toute détermination colorimétrique du benzène "méthode normalisée" de FABRE et TRUHAUT (29) actuellement uti-

En effet, les maxima d'absorption des produits de transforma- s halogénobenzènes (540 m μ) et du benzène (570 m μ) sont trop voisins de la méthode soit rigoureuse même en utilisant un spectrophotomètre ionné. (voir figure n° 1 page 8).

Dans la littérature, nous avons remarqué quelques dosages du on ou thiophosphate de diéthyle et p. nitrophényle sous forme de para- énéol (9) (13) (14) (52) (54) (69) (70) (71). Ils consistent surtout en des inations colorimétriques utilisant la coloration jaune obtenue avec ce e, en milieu alcalin, dans des solvants divers : eau, éthanol à diffé- itres, mélanges benzène-acétone.

Comme le dinitro-2,4 phénol fournit également une teinte jaune acétone en milieu alcalin (12), nous avons étudié cette coloration en l'appliquer à un dosage spectrophotométrique de ce composé. Devant ultats encourageants obtenus, nous avons tenté tout d'abord de doser ro-1 dinitro-2,4 benzène sous forme de dinitro-2,4 phénol. Puis, la que s'avérant bonne, nous avons essayé de l'adapter à un dosage du benzène pour éliminer son interférence dans la détermination du ben- Le solvant chloré est d'abord transformé en chloro-1 dinitro-2,4 ben- ar une nitration effectuée dans les conditions de dosage du benzène, ar hydrolyse alcaline, en dinitro-2,4 phénol qui est dosé colorimétri- nt.

A - PRINCIPE DE LA METHODE NORMALISEE DE FABRE ET TRUHAUT -

Il nous paraît nécessaire de rappeler brièvement la technique u point et préconisée par FABRE et ses collaborateurs pour doser les arbures benzéniques dans les solvants complexes et les produits finis

En traitant une prise d'essai convenable de solvant par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, refroidi par de la glace, les hydrocarbures benzéniques sont transformés en dérivés métadinitro. Ceux-ci sont extraits, après légère alcalinisation sodique, par la méthylcétone et, agités avec une solution aqueuse concentrée de potasse, ils prennent naissance à une substance colorée en violet soluble dans la couche cétonique, qui permet un dosage colorimétrique du benzène et de ses homologues.

Si, après la nitration, on fait agir une solution aqueuse saturée d'anhydride chromique, les dérivés dinitrés des homologues supérieurs du benzène conduisent, par oxydation de leur chaîne latérale, à des acides aromatiques nitrés qui ne sont pas extractibles par la butanone. Dans ces conditions, ils ne fournissent pas de coloration violacée et seul, le métadinitrobenzène, laissé intact par l'anhydride chromique, conduit à une réaction posi-

Cette technique permet ainsi de réaliser le dosage spécifique du benzène, sauf en présence de chlorobenzène ou de bromobenzène. En effet, d'autre part, la réaction sur la fraction non soumise à l'oxydation, permet de déterminer par différence la teneur de l'échantillon en homologues du benzène que l'on exprime en toluène.

Pour résoudre ce problème de l'interférence due au chlorobenzène dans le dosage colorimétrique du benzène, nous avons tenu à modifier dans la mesure du possible la technique de la "méthode normalisée".

ETUDE DE LA COLORATION JAUNE DU DINITRO-2,4 PHENOL DANS UNE CETONE EN MILIEU ALCALIN

BOST et NICHOLSON (12) (cf. page 5) ont signalé que le dinitro-2,4 phénol ("") en solution dans l'acétone et agité avec une solution aqueuse de potasse à 5 % fournit une coloration jaune. Dans ces conditions opératoires, la réaction s'effectue pratiquement en phase homogène car la presque totalité de la solution sodique se mélange à l'acétone.

Nous avons remarqué qu'une solution butanonique de DNP agitée avec une solution aqueuse de potasse à 50 % conduisait également à une coloration jaune intense. Mais, dans le cas présent, la couche cétonique ne dissout pas la liqueur alcaline. La réaction s'effectue en phase hétérogène et l'absorption lumineuse de la couche cétonique jaune, mesurée au spectrophotomètre, est pratiquement nulle à 570 m μ maximum d'absorption du m. dinitrobenzène.

Nous emploierons l'abréviation DNP pour désigner le dinitro-2,4 phénol.

Spectre d'absorption :

- 26 -

Pour définir cette coloration jaune fournie par le DNP dans la butanone alcaline, nous avons déterminé son spectre d'absorption et calculé diverses longueurs d'onde, la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ défini par la relation

$$\epsilon = \frac{D}{l \cdot c}$$

représente la densité optique de la solution, l son épaisseur en cm et c la concentration du produit à doser en molécule-gramme par litre.

La courbe figurant à la page suivante, et représentant les variations de ce coefficient en fonction de la longueur d'onde, fait ressortir un maximum d'absorption à 420 m μ où ϵ atteint une valeur de 14.720. De 500 m μ , nous notons pour ϵ une valeur de 184, ce qui est négligeable.

Courbe d'étalonnage :

Nous avons voulu déterminer si l'intensité de cette teinte jaune est proportionnelle à la quantité de DNP mise en oeuvre. Pour cela, nous avons réalisé une série d'expériences à partir d'une solution butanonique de DNP pur, de concentration connue.

En agitant avec de la potasse à 50 % des prises d'essais croissantes, complétées à un même volume par de la butanone, nous avons vérifié que les absorptions lumineuses des colorations jaunes obtenues augmentent proportionnellement à la concentration de l'échantillon en DNP.

Nous avons ainsi pu construire la courbe figurant à la page suivante, qui représente les variations de la densité optique en fonction des quantités de DNP et montre que la loi de BEER-LAMBERT est respectée.

Limite de solubilité :

En opérant sur des quantités de plus en plus importantes de DNP, nous avons constaté qu'il fallait dépasser la dose de 1 mg de dérivé phénolique dans 10 cm³ de butanone, pour que la potasse commence à se colorer en jaune, signalant ainsi du passage dans la couche alcaline d'une certaine quantité de DNP. Mais, comme la densité optique de la solution devient trop élevée pour pouvoir être lue au spectrophotomètre si la couche cétonique contient plus de DNP, la marge de sécurité est grande. A des doses plus faibles, la potasse reste incolore et l'on n'observe aucune perte de produit.

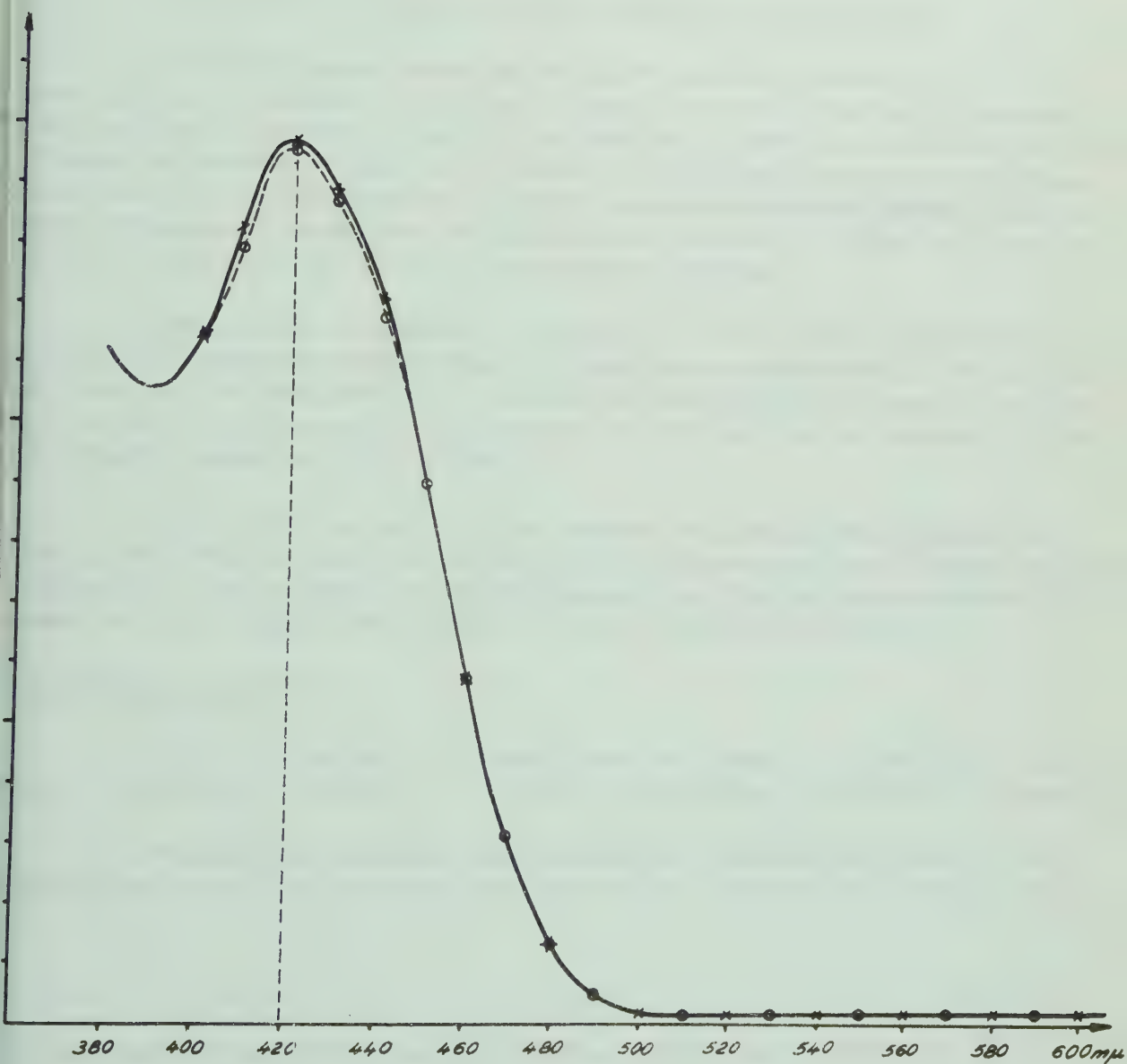


Fig. n°2 - Spectres d'absorption des colorations obtenues dans la butanone et la potasse à 50% avec le dinitro-2,4 phénol (en trait plein) et le chloro-1 dinitro-2,4 benzène hydrolysé (en pointillé).

Conclusion :

- 28 -

Nous pensons avoir mis au point une méthode de dosage du dinitro-2,4 phénol qui présente l'avantage d'être simple et rapide. La coloration obtenue dans la butanone, par agitation avec la potasse à 50 %, possède un spectre d'absorption bien défini et obéit à la loi de BEER-LAMBERT. La sensibilité est assez bonne car le coefficient d'extinction moléculaire s'élève à 14.720 à la longueur d'onde d'absorption maximale (420 mμ).

- C - HYDROLYSE DU CHLORO-1 DINITRO-2,4 BENZENE -

Ces différentes remarques nous ont amené à penser que, si l'on trouvait un moyen commode de transformer le chloro-1 dinitro-2,4 benzène en dinitro-2,4 phénol, la coloration jaune de ce dernier ne gênerait en rien le dosage du benzène. Ainsi, en présence d'un mélange complexe renfermant du benzène et du chlorobenzène, la teinte violette finalement obtenue dans la couche cétonique ne serait due qu'à la présence du seul benzène et, peut-être, pourrions-nous alors doser spécifiquement le benzène.

Dans le chlorobenzène lui-même, la réactivité et la labilité de l'atome de Cl sont très faibles dans les conditions habituelles de température et de pression, et plus particulièrement, la fixation d'un hydroxyle à la place de Cl nécessite un passage de chlorobenzène et d'eau sur un catalyseur à base de silicagel, maintenu à 500°C (106).

Par contre, la mobilité de l'atome de Cl augmente notablement s'il s'agit du DNCB grâce à la présence des groupements nitrés situés en ortho par rapport au Cl. Ils conjuguent leurs effets pour faciliter le remplacement de l'atome de Cl et l'hydrolyse du dérivé dinitré devient alors facile.

Hydrolyse du DNCB :

Soumis à l'action d'un réactif alcalin à chaud, le DNCB est rapidement transformé, semble-t-il, en DNP. Nous avons voulu nous en assurer.

Nous avons traité quelques grammes de DNCB par NaOH 0,1N, dans un bain-marie bouillant, pendant une demi-heure. Après acidification, nous

) Nous emploierons l'abréviation DNCB pour désigner le chloro-1 dinitro-2,4 benzène.

avons agité la solution avec de l'éther sulfurique. La fraction étherée est recueillie et, après évaporation, il reste un résidu orangé "A" qui est purifié par recristallisations successives dans l'éthanol. Le produit obtenu se présente sous la forme de lamelles jaune orangé dont le point de fusion est le même que celui du DNP pur. Le mélange de ces deux composés fond également à la même température.

Cela confirmait déjà la formation de DNP par hydrolyse du DNCB. Mais, pour s'assurer du fait que la réaction était totale et quantitative, il fallait encore déterminer le spectre d'absorption et tracer la courbe d'étalonnage du composé obtenu.

°) Spectre d'absorption du produit d'hydrolyse :

Nous avons dissous dans de la butanone une quantité connue du résidu étheré "A" décrit plus haut, et nous l'avons agitée avec de la potasse 50 %. La couche cétonique s'est colorée en jaune et le spectre d'absorption de la coloration obtenue est représenté par la courbe figurant à la page 27 tracée après avoir calculé, à différentes longueurs d'onde, la valeur du coefficient d'extinction moléculaire.

Ce spectre est comparable à celui du DNP pur, obtenu dans les mêmes conditions et représenté à la page 27. Le maximum d'absorption se situe à la même longueur d'onde, soit 420 $m\mu$, et l'absorption devient très faible à partir de 500 $m\mu$. Dans le cas présent, nous obtenons pour ϵ une valeur de 14,628 à 420 $m\mu$ au lieu de 14,720 pour le DNP. Pour d'autres longueurs d'onde, les valeurs de ϵ sont identiques ou très peu différentes (cf. tableaux I et III, pages 35 et 38). Les deux courbes sont pratiquement superposables.

°) L'hydrolyse est-elle totale ?

Plusieurs fois répétée sur des quantités variables de DNCB, l'expérience précédente d'hydrolyse alcaline nous a permis de constater que la réaction de transformation du DNCB en DNP était totale. En effet, si la totalité du DNCB n'était pas hydrolysée, le spectre dans la butanone alcaline du produit obtenu montrerait un deuxième maximum d'absorption à 540 $m\mu$, correspondant à l'absorption propre du produit non hydrolysé. Or, à cette longueur d'onde, nous n'avons jamais observé de densité optique supérieure 0,020 avec des solutions colorées concentrées dont la densité optique était voisine de 2 à 420 $m\mu$.

°) Courbe d'étalonnage :

Non seulement la transformation du DNCB est totale, mais nous avons montré qu'elle est aussi quantitative : elle n'engendre uniquement que du

DNP. Effectuant la coloration avec des quantités croissantes de DNCB que nous avons hydrolysées, nous avons remarqué que les absorptions lumineuses de la teinte jaune étaient fonction linéaire des quantités présentes de produit dans la prise d'essai. La courbe d'étalonnage est donc une droite et la loi de BEER-LAMBERT est suivie. Cette droite est superposable à celle obtenue à partir de DNP pur.

5°) Dosage du chlore libéré :

Nous avons également dosé le chlore libéré dans la réaction. Après hydrolyse d'une prise d'essai exactement pesée de quelques décigrammes de DNCB, la solution est acidifiée et le chlore est dosé par la méthode de CHARPENTIER - VOHLARD. Le pourcentage de Cl libéré est voisin du pourcentage théorique calculé.

6°) Influence de l'agent hydrolysant :

Nous avons essayé plusieurs réactifs alcalins, autres que NaOH 0,1N, dans différentes conditions, dans le but d'étudier leur pouvoir hydrolysant sur le DNCB. Nous avons soumis ce produit successivement à l'action de la soude N, de la magnésie, de l'acétate de sodium, du borate de sodium, du carbonate de sodium et enfin de la soude alcoolique.

a) NaOH N : Que l'on utilise NaOH N à l'ébullition ou au bain-marie bouillant pendant une demi-heure, l'hydrolyse du DNCB est totale. Les composés nitrés sont extraits d'une fraction de la solution par de la butanone. Agitée ensuite avec de la potasse à 50 %, la couche cétonique prend une teinte jaune qui n'absorbe plus à 540 m μ et présente un maximum d'absorption à 420 m μ .

b) OMg : Après une demi-heure d'ébullition sous réfrigérant à reflux, l'hydrolyse est totale car le produit obtenu colore en jaune la butanone alcaline. Nous avons cependant rejeté l'emploi de la magnésie en raison de son insolubilité dans le milieu qui provoque une ébullition très irrégulière. D'autre part, au bain-marie bouillant, elle n'hydrolyse que partiellement le DNCB.

c) Acétate de Na et borate de Na : Ces deux sels sont solubles dans le milieu aqueux mais après plusieurs essais avec de l'acétate de Na à 15 % et du borate de Na à 5 %, nous avons constaté que le premier était inefficace et que le second ne possédait qu'un effet partiel même en prolongeant l'ébullition au delà d'une heure.

d) CO₃Na₂ : Le mélange DNCB - CO₃Na₂ en solution aqueuse à 10 % est porté à l'ébullition pendant une demi-heure. Les composés nitrés, extraits par de la butanone, colorent en jaune la couche cétonique en milieu

alcalin dont l'absorption maximale se situe à 420 m μ . Au bain-marie bouillant, l'action de CO_3Na_2 n'est plus totale.

e) Soude alcoolique : Après une demi-heure d'ébullition en présence de soude alcoolique à 5 %, le DNCB est transformé en un composé qui colore la butanone alcaline en un rouge plus violacé que celui obtenu avec le DNCB. Le maximum d'absorption du produit obtenu se situe à 570 m μ . Solé, ce produit s'est révélé être l'éther éthylique du dinitro-2,4 phénol. L'hydrolyse alcaline du DNCB en milieu alcoolique conduit donc directement à cet éther éthylique et non plus au DNP lui-même.

En conséquence, cette méthode est inutilisable car, non seulement elle n'élimine pas l'interférence du DNCB (maximum d'absorption à 40 m μ), mais elle l'accentue en transformant ce corps en un composé qui possède son absorption maximale à 570 m μ , comme le métadinitrobenzène.

°) Conclusion :

Nous avons montré que l'hydrolyse alcaline transforme quantitativement le chloro-1 dinitro-2,4 benzène en dinitro-2,4 phénol puisque l'on obtient uniquement du dinitro-2,4 phénol. Ceci permet donc de pouvoir doser colorimétriquement le chloro-1 dinitro-2,4 benzène, sous forme de dinitro-2,4 phénol, grâce à la coloration jaune qu'il fournit, après hydrolyse, avec la butanone en présence de potasse.

- D - DOSAGE DU CHLOROBENZENE SOUS FORME DE DINITRO-2,4 PHENOL -

Nous avons voulu ensuite constater l'effet de l'hydrolyse en nous plaçant dans des conditions opératoires identiques à celles prescrites par la "méthode normalisée" pour le dosage du benzène. Nous avons donc commencé au stade chlorobenzène et non plus au stade DNCB, et opéré sur de faibles quantités de produit.

Après nitration du chlorobenzène par le mélange sulfo-nitrique et hydrolyse par NaOH 0,1N au bain-marie bouillant, le dérivé dinitré est extrait par la butanone qu'il colore en jaune. L'agitation avec la potasse à 10 % accentue l'intensité de la coloration qui présente alors une absorption notable, facilement lisible au spectrophotomètre.

) Spectre d'absorption :

Nous avons noté une densité optique maximale à 420 m μ , puis une rapide diminution pour arriver à des absorptions très faibles à partir de 500 m μ , pratiquement nulles à 540 et 570 m μ , longueurs d'onde correspondant

respectivement aux maxima d'absorption dûs au chlorobenzène et au benzène nitrés.

Pour définir le spectre de cette coloration jaune, nous avons calculé à diverses longueurs d'onde, la valeur du coefficient d'extinction moléculaire caractéristique du chlorobenzène traité dans ces conditions. Nous avons obtenu la courbe (B), page suivante.

Si nous comparons, à une longueur d'onde donnée, les valeurs de ϵ du DNP avec celles de ϵ du chlorobenzène, nous remarquons leur similitude. Les deux courbes sont très voisines, prouvant ainsi que la nitration, puis l'hydrolyse, transforment totalement le chlorobenzène en DNP.

2°) Courbe d'étalonnage :

Effectuant la réaction de coloration avec des quantités croissantes de solvant chloré, nitré, puis hydrolysé, nous avons constaté que les absorptions étaient proportionnelles aux quantités présentes de chlorobenzène. La courbe d'étalonnage est une droite et la loi de BEER-LAMBERT est respectée comme le montre la figure n° 5 de la page 37 .

Cette constatation met en évidence la possibilité d'utiliser l'hydrolyse alcaline après la nitration en vue d'un dosage colorimétrique du chlorobenzène, sous forme de DNP.

3°) Action de l'anhydride chromique :

La "méthode normalisée" prévoit une oxydation chromique après la nitration afin d'éliminer le dinitro-2,4 toluène formé sous la forme d'acide dinitro-2,4 benzoïque. Traité dans les mêmes conditions, le chlorobenzène fournit encore une coloration rouge violacé avec la butanone et la potasse. Mais nous avons voulu nous rendre compte si l'anhydride chromique le laissait intact ou s'il ne le détruisait que partiellement.

Des mesures comparatives effectuées sur du DNCB soumis à l'oxydation d'une part, et du DNCB non traité par CrO_3 d'autre part, nous ont permis de constater que l'oxydation chromique n'altérerait absolument pas ce composé. Cette importante remarque nous autorise à pratiquer l'hydrolyse après l'oxydation.

Les mêmes séries de mesures ont été réalisées en partant de chlorobenzène pur. Des quantités équivalentes de chlorobenzène, nitré, oxydé et hydrolysé et de chlorobenzène, nitré, non oxydé et hydrolysé, fournissent les mêmes densités optiques à 420 m μ , maximum d'absorption.

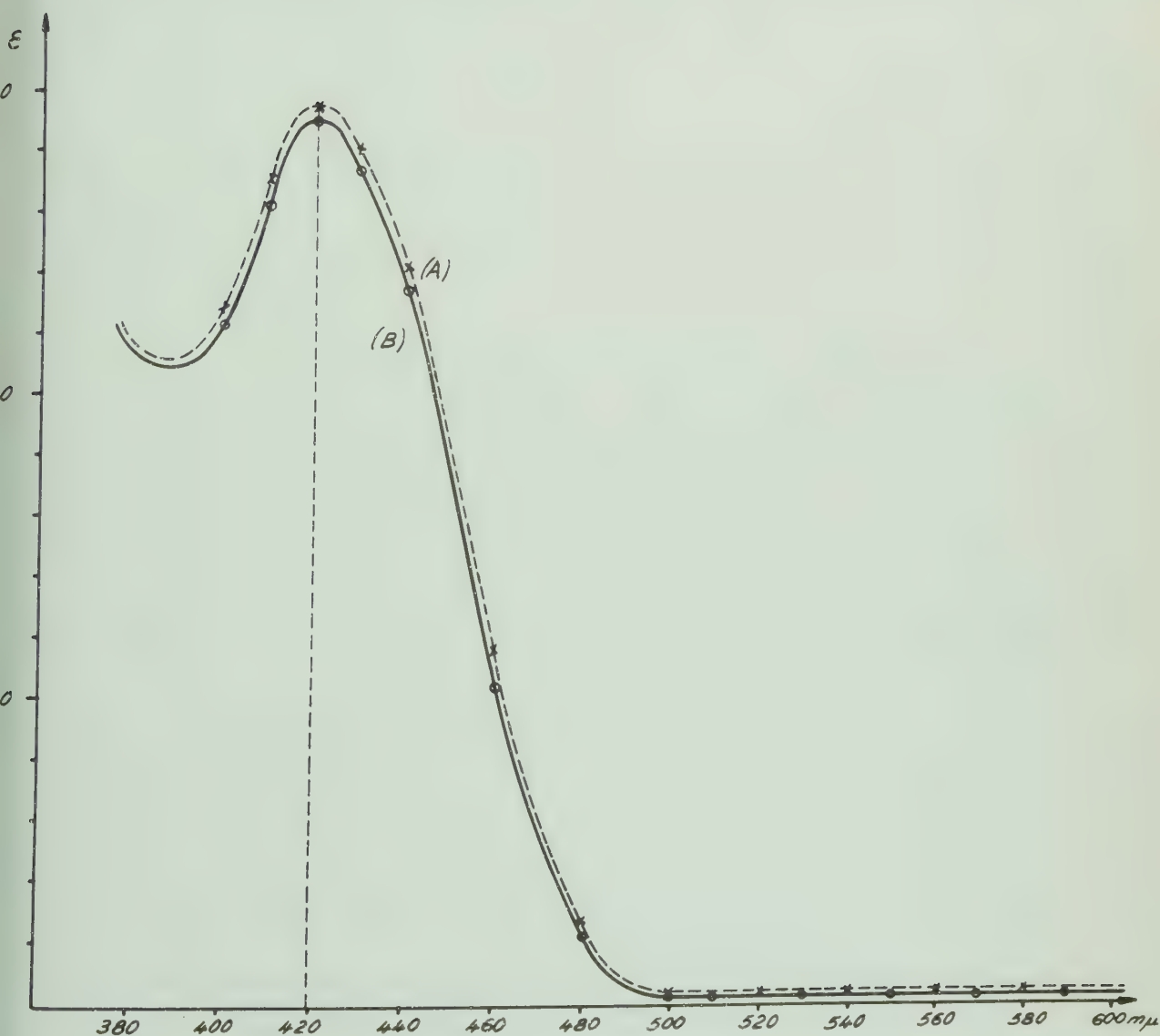


Fig. n°3 - Spectres d'absorption des colorations obtenues dans la butanone et la polasse à 50% avec le dinitro-2,4 phénol (A) et le chlorobenzène nitré, puis hydrolysé (B).

4°) Conclusion :

La nitration du chlorobenzène fournit quantitativement du chloro-1 dinitro-2,4 benzène, l'oxydation chromique n'altère pas ce dernier tandis que l'hydrolyse alcaline le transforme quantitativement en dinitro-2,4 phénol. Ce composé, dissous dans la butanone et agité avec de la potasse à 50 %, donne naissance à une coloration jaune obéissant à la loi de BEER-LAMBERT.

Ainsi, les conditions permettant de doser le chlorobenzène sous la forme de dinitro-2,4 phénol semblent remplies.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

Toutes les mesures ont été effectuées au spectrophotomètre BECKMAN modèle DU dans des cuves en verre Corex d'une épaisseur de $1 \text{ cm} \pm 0,004 \text{ cm}$.

- A - COLORATION JAUNE FOURNIE PAR LE DINITRO-2,4
PHENOL DANS UNE CETONE EN MILIEU ALCALIN

Par recristallisations successives dans l'éthanol, nous avons purifié du DNP PROLABO et obtenu un produit dont le point de fusion est de 114°C (Point de fusion théorique : 114°C).

Nous avons préparé une solution mère de DNP dans la butanone à 0,5 g % qui est diluée à 1 % dans la butanone afin d'obtenir une solution "A" contenant exactement $50 \mu\text{g}$ de DNP par cm^3 .

1°) Spectre d'absorption :

2 cm^3 de solution A sont introduits dans une éprouvette bouchée émeri, additionnés de 8 cm^3 de butanone et agités avec 5 cm^3 de potasse à 50 %. Après repos, nous mesurons la densité optique de la coloration jaune à différentes longueurs d'onde, puis nous calculons le coefficient d'extinction moléculaire pour chaque longueur d'onde.

Les valeurs trouvées sont réunies dans le tableau suivant :

TABLEAU 1 - Variations du coefficient d'extinction moléculaire du DNP en fonction de la longueur d'onde.

Long. d'onde en μm	400	410	420	430	440	460	480	500 à 600
Densité optique	0,615	0,740	0,800	0,755	0,660	0,310	0,075	0,010
ϵ	11.316	13.616	14.720	13.892	12.144	5.604	1.380	184

La courbe représentant les variations du coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde figure à la page 27.

*) Courbe d'étalonnage :

Avec des quantités croissantes de solution A, complétées à 10 cm³ par de la butanone et agitées avec de la potasse à 50 %, nous avons obtenu, à 420 m μ , les densités optiques suivantes :

TABLEAU II - Valeurs de la densité optique, à 420 m μ , obtenue avec des quantités croissantes de DNP.

10 cm ³ de solution A à 50 μ g/cm ³	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
10 cm ³ de butanone	9,5	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6
10 cm ³ de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5	5
μ g de DNP	25	50	75	100	125	150	175	200
Densité optique à 420 m μ	0,205	0,400	0,585	0,800	1,010	1,215	1,400	1,590

La droite que nous avons tracée à partir de ces valeurs, est représentée à la page suivante (figure n° 4).

- B - HYDROLYSE DU CHLORO-1 DINITRO-2,4 BENZENE -

Après purification de DNCB PROLABO par recristallisations dans l'éthanol, nous avons obtenu un produit de point de fusion : 49,5°C. (Point de fusion théorique : 50°C.)

*) Hydrolyse :

2 g de DNCB sont additionnés de 200 cm³ de NaOH 0,1N et portés au bain-marie bouillant pendant une demi-heure, sous réfrigérant à reflux. La solution est ensuite acidifiée par de l'acide sulfurique au 1/5 et agitée avec de l'éther dans une ampoule à décantation. La couche étherée est

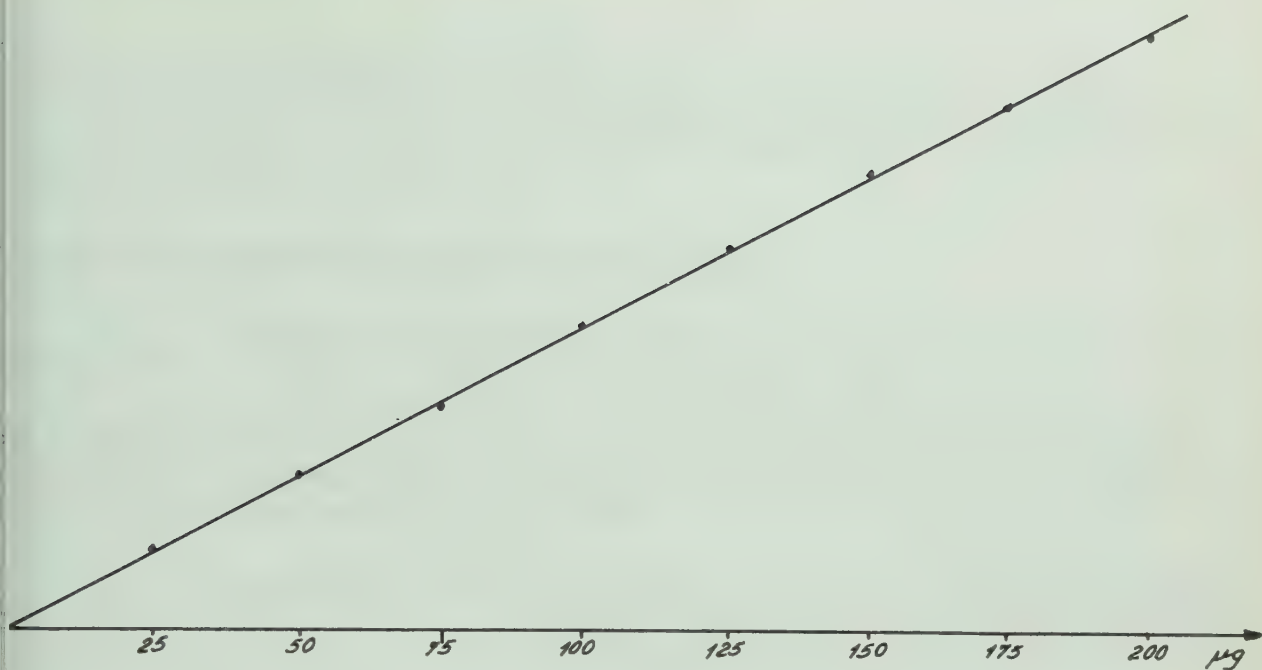


Fig. n°4 - Courbe d'étalonnage du dinitro-2,4 phénol à 420 mμ.

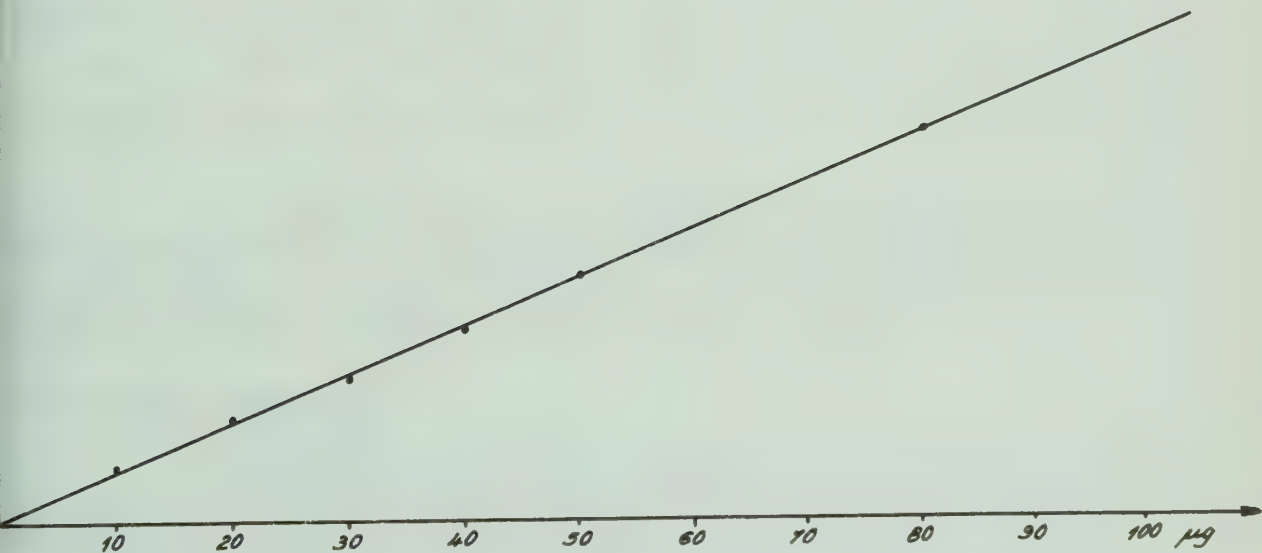


Fig. n°5 - Courbe d'étalonnage du chlorobenzène nitré, puis hydrolysé, à 420 mμ.

recueillie et, après évaporation du solvant, il reste un résidu orangé "A". Purifié par recristallisations dans l'éthanol, il donne des lamelles jaunes, bien cristallisées, de point de fusion 114°C. Mélangées à du DNP pur, le point de fusion est encore de 114°C.

2°) Spectre d'absorption du produit d'hydrolyse :

Comme pour le DNP, nous avons réalisé une solution butanonique "B" à 5 mg % de résidu A, supposé être du DNP.

2 cm³ de solution B, soit 100 µg de produit, sont additionnés de 8 cm³ de butanone et agités avec 5 cm³ de potasse à 50 %. Nous avons déterminé le spectre d'absorption de la coloration jaune obtenue et le calcul du coefficient d'extinction moléculaire a fourni les valeurs ci-après :

TABLEAU n° 111 - Variations du coefficient d'extinction moléculaire, en fonction de la longueur d'onde, du produit d'hydrolyse du DNCB.

Long. d'onde en mµ	400	410	420	430	440	460	480	500 à 600
Densité optique	0,615	0,735	0,795	0,750	0,660	0,310	0,075	0,010
ε	11.316	13.524	14.628	13.800	12.144	5.604	1.380	184

Si nous comparons les valeurs trouvées avec celles du DNP, nous constatons qu'elles sont identiques ou très voisines. Le spectre d'absorption du produit d'hydrolyse du DNCB est représenté par la courbe de la page 27 . Elle est superposable à celle du DNP.

3°) Courbe d'étalonnage :

A partir de la solution B à 50 µg/cm³, nous avons réalisé une série de mesures en opérant sur des quantités croissantes de solution, complétées à 10 cm³ avec de la butanone et agitées avec de la potasse à 50 %. Nous avons obtenu, à la longueur d'onde de 420 mµ, les densités optiques figurant dans le tableau suivant :

TABLEAU n° IV - Valeurs de la densité optique, à 420 mμ, obtenues avec des quantités croissantes de DNCB hydrolysé.

cm3 de solution B à 50 μg/cm3	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
cm3 de butanone	9,5	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6
cm3 de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5	5
μg de composé	25	50	75	100	125	150	175	200
Densité optique à 420 mμ	0,200	0,405	0,600	0,795	0,990	1,200	1,415	1,590

On obtient ainsi une droite superposable à la droite d'étalonnage du DNP réalisée dans les mêmes conditions et représentée à la page 37 .

4°) Dosage du chlore libéré :

241,8 mg de DNCB sont portés au bain-marie bouillant pendant une demi-heure, sous réfrigérant à reflux, avec 25 cm3 de NaOH 0,1N. La solution, de couleur orangée, devient jaune pâle après acidification nitrique. Le chlore libéré est dosé par la méthode de CHARPENTIER - VOHLARD et sa teneur est de 42.07 mg dans la prise d'essai (Nous avons utilisé 11,85 cm3 de NO₃Ag 0,1N).

Cl libéré trouvé : 17,42 % calculé : 17,53 %

- C - NITRATION ET HYDROLYSE DU CHLOROBENZENE -

Nous avons répété sur du chlorobenzène pur, nitré dans les conditions du dosage colorimétrique du benzène par la "méthode normalisée", les essais précédents d'hydrolyse effectués sur du DNCB pur.

°) Nitration :

On introduit goutte à goutte 0,5 cm3 de solution alcoolique à

0,00g % de chlorobenzène pur, dans 10 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant (d=1,50). Après 1 heure de contact à 0°, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 50 cm³ et complète au trait de jauge par un nouveau mélange sulfo-nitrique constitué d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique ordinaire (d=1,38) à volumes égaux. On obtient la solution "C".

°) Hydrolyse :

On mesure 4 cm³ de solution C dans un ballon rodé auquel on peut s'adapter un réfrigérant et l'on dilue par 10 cm³ d'eau. On neutralise ensuite par de la lessive de soude en présence de phénol-phtaléine : le volume de la solution est d'environ 30 cm³. On ajoute alors 3 cm³ de NaOH N, ce qui confère au milieu une alcalinité décinormale. On porte le mélange au bain-marie bouillant pendant une demi-heure, sous réfrigérant à reflux, puis on le complète à un volume de 50 cm³ pour obtenir la solution "D" qui contient ainsi 40 µg de chlorobenzène par cm³.

°) Coloration et détermination du spectre d'absorption :

Dans une éprouvette bouchée, on introduit 2 cm³ de solution D et l'on agite avec 20 cm³ de butanone pour extraire le DNP. Après repos, on agite 10 cm³ de la couche cétonique jaune clair, contenant donc 40 µg de chlorobenzène, avec 5 cm³ de potasse à 50 % pendant quelques minutes. La coloration s'intensifie immédiatement et sa stabilité est excellente. On détermine ensuite son spectre d'absorption par une série de mesures à différentes longueurs d'onde, permettant de calculer les variations du coefficient d'extinction moléculaire et de tracer la courbe (B) de la page 33 .

TABLEAU n° V - Variations du coefficient d'extinction moléculaire, en fonction de la longueur d'onde, du chlorobenzène nitré, puis hydrolysé.

Long. d'onde en mµ	400	410	420	430	440	460	480	500 à 600
Densité optique	0,395	0,470	0,515	0,490	0,425	0,195	0,045	0,005
ϵ	11.097	13.296	14.523	13.705	11.915	5.420	1.278	153

Cette courbe coïncide bien avec celle du DNP, réalisée dans les mêmes conditions, ainsi que le montre la figure n° 3 de la page 33 .

Courbe d'étalonnage :

Après nitration et hydrolyse d'une solution alcoolique à 5,00 g % de chlorobenzène pur dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, nous prenons, par suite des dilutions successives, une solution D dont 1 cm³ correspond à 40 µg de chlorobenzène. En utilisant des prises d'essais croissantes de solution D, nous avons obtenu, après coloration et lecture à 420 mµ, les résultats réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU n° VI - Valeurs de la densité optique, à 420 mµ, obtenues avec des quantités croissantes de chlorobenzène nitré, puis hydrolysé.

de chlorobenzène dans 10 cm ³ butanone	10	20	30	40	50	80	100
13 de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5
densité optique 420 mµ	0,130	0,255	0,395	0,515	0,630	1,020	1,280

Action de l'anhydride chromique sur le DNCB :

4 cm³ de solution sulfo-nitrique C sont additionnés de 1 cm³ de solution aqueuse saturée d'anhydride chromique (50 g de CrO₃ dans 20 cm³ d'eau distillée) et portés au bain-marie bouillant pendant 20 à 25 minutes. Après refroidissement, le volume est amené à 50 cm³ avec de l'eau. Parallèlement, 4 cm³ de solution C sont dilués directement à 50 cm³.

2 cm³ de chaque solution sont neutralisés par de la soude en présence de phénol-phtaléine. Les dérivés nitrés en sont extraits par 20 cm³ de butanone dont 10 cm³ sont agités avec 5 cm³ de potasse à 50 %. Les intensités des colorations rouge violacé obtenues sont déterminées au spectrophotomètre. Les densités optiques, relevées à différentes longueurs d'onde, sont identiques dans les deux cas, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU n° VII - Comparaison de la valeur des densités optiques obtenues avec la même quantité de chlorobenzène nitré ayant subi ou non l'oxydation chromique.

Long. d'onde en mμ	Densité optique obtenue avec oxydation (corresp. à 40 μg de chlorobenzène)	Densité optique obtenue sans oxydation (corresp. à 40 μg de chlorobenzène)
400	0,200	0,205
420	0,125	0,125
440	0,097	0,100
460	0,100	0,102
480	0,175	0,177
500	0,310	0,313
520	0,500	0,505
540	0,635	0,640
560	0,610	0,615
580	0,425	0,425
600	0,160	0,160

Nous avons ensuite étudié l'hydrolyse du DNCB après nitration de chlorobenzène pur et oxydation chromique. L'hydrolyse s'effectue dans les conditions opératoires décrites page 40, sur 4 cm³ de solution C préalablement soumise à l'oxydation chromique. Comparés à ceux effectués sans oxydation, le spectre d'absorption et la courbe d'étalonnage sont identiques, ce qui le montrent les tableaux suivants :

TABLEAU n° VIII - Comparaison de la valeur des densités optiques obtenues avec 40 μg de chlorobenzène nitré, puis hydrolysé après oxydation chromique ou sans oxydation préalable.

Long. D'onde en mμ	400	410	420	430	440	460	480	500 à 600
Densité optique après oxydation et hydrolyse	0,395	0,470	0,512	0,488	0,425	0,185	0,045	0,005
Densité optique après hydrolyse sans oxydation	0,395	0,470	0,515	0,490	0,425	0,195	0,045	0,005

TABLEAU n° IX - Comparaison des densités optiques, à 420 m μ , obtenues avec des quantités croissantes de chlorobenzène nitré, puis hydrolysé après oxydation chromique ou sans oxydation préalable.

de chlorobenzène dans 10 cm ³ de buta- ne	10	20	30	40	50	80	100
en 3 de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5
dens. opt. à 420 m μ après oxydation et hydrolyse	0,130	0,255	0,390	0,512	0,630	1,015	1,280
dens. opt. à 420 m μ après hydrolyse sans oxydation	0,130	0,255	0,395	0,515	0,630	1,020	1,280

- CHAPITRE IV -
=====

COMPORTEMENT DU METADINITROBENZENE ET DU
=====

DINITRO-2,4 TOLUENE SOUMIS AU TRAITEMENT HYDROLYTIQUE
=====

Dans le chapitre précédent, nous venons de montrer que l'on pouvait transformer quantitativement le DNCB en DNP. Ce dernier fournit alors, avec la butanone et la potasse, une coloration jaune n'absorbant plus à 570 m μ , éliminant ainsi la coloration rouge violacé due au chlorobenzène. Le benzène va donc pouvoir être dosé spécifiquement, à 570 m μ , à condition toutefois que les réactifs hydrolysants du DNCB laissent absolument intact le m. dinitrobenzène. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre qui comprendra également l'examen du comportement du dinitro-2,4 toluène dans les mêmes conditions.

- A - ACTION DES REACTIFS ALCALINS SUR LE META-
DINITROBENZENE
=====

1°) Influence de la nature de l'alcalin :

Après avoir essayé différents réactifs alcalins sur le DNCB, nous avons soumis le métadinitrobenzène (") au même traitement. Les agents hydrolysants doivent en effet remplir deux conditions essentielles :

1°) Transformer quantitativement le DNCB en DNP.

2°) Ne pas provoquer d'altération, même partielle, du DNB.

Nous avons repris successivement les réactifs répondant à la première condition dans le but d'étudier leur action sur le DNB.

(") Nous emploierons l'abréviation DNB pour désigner le métadinitrobenzène.

a) NaOH N : le DNB est additionné de soude normale et le mélange est porté à l'ébullition durant une demi-heure sous réfrigérant à reflux. Après extraction du produit nitré par de la butanone, on agite la couche cétonique avec la potasse à 50 %. La coloration obtenue n'est plus violette mais bleu intense. Le DNB est donc altéré et l'utilisation de NaOH N n'est pas possible. Essayant ce même réactif au bain-marie bouillant, nous avons constaté que, tout en étant moins transformé (on obtient cette fois une coloration violette), le DNB se trouvait partiellement altéré car l'intensité de la réaction colorée avait diminuée.

b) OMg : Après une demi-heure d'ébullition sous réfrigérant à reflux, le dérivé dinitré fournit une coloration violette avec la butanone alcaline. Le DNB semble intact mais nous avons écarté l'emploi de la magnésie à raison de son insolubilité dans le milieu aqueux.

c) CO₃Na₂ : Le mélange DNB - CO₃Na₂ en solution aqueuse à 50 % est porté à l'ébullition pendant une demi-heure. Bon hydrolysant du DNB, ce réactif n'altère pas le DNB car, sous l'action de la butanone et de la potasse, celui-ci colore encore la couche cétonique en violet avec maximum d'absorption à 570 mμ.

d) NaOH 0,1N : C'est la soude en solution décimale qui fournit le meilleur résultat. Le mélange DNB - NaOH 0,1N est porté au bain-marie bouillant pendant une demi-heure dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on extrait le composé nitré obtenu, à partir de quelques cm³ de solution, par de la butanone que l'on agite ensuite avec la potasse à 50 %. La couche cétonique se colore en un violet intense dont le maximum d'absorption se situe à 570 mμ.

e) Comparaison des spectres d'absorption avec et sans traitement hydrolytique

a) Sans traitement hydrolytique : Nous avons vu (cf. page 6) que le DNB, agité avec la butanone et la potasse, fournit une coloration violette dont le spectre est représenté par la courbe (A) de la page 47.

b) Avec traitement hydrolytique : Le DNB est soumis à l'action de NaOH 0,1N pendant une demi-heure au bain-marie bouillant. Après ex-

ction du dérivé dinitré par de la butanone, la couche cétonique est agitée
c de la potasse à 50 %. Le spectre d'absorption de la coloration violette
enue est représenté par la courbe (B) de la page 47 .

Cette courbe des variations du coefficient d'extinction nous permet
remarquer trois faits importants, si on la compare à celle obtenue avec
DNB non soumis au traitement hydrolytique.

- 1 - L'action de NaOH 0,1N n'a pas modifié la longueur d'onde où
se situe le maximum d'absorption de la coloration finale due
au benzène : il est toujours fixé à 570 m μ .
- 2 - Le coefficient d'extinction reste sensiblement le même à la
longueur d'onde d'absorption maximale. Il a une valeur de
20.293 après hydrolyse et de 20.516 sans hydrolyse. Ceci
montre que le DNB a résisté à l'action du réactif alcalin à
chaud.
- 3 - Le traitement du DNB par NaOH 0,1N a eu l'avantage de con-
duire à un composé qui, après action de la butanone en milieu
alcalin, n'absorbe pratiquement plus à 420 m μ ($\epsilon = 268$), maxi-
mum d'absorption du dinitro-2,4 phénol. Sans traitement par
NaOH 0,1N, nous relevons, par contre, à cette longueur d'on-
de une valeur de 1.800 pour le coefficient d'extinction molé-
culaire.

Ces remarques essentielles permettent d'entrevoir la possibilité
n dosage colorimétrique du benzène, si la coloration obtenue après le trai-
ement alcalin obéit à la loi de BEER-LAMBERT, ce que nous vérifierons en
tant de benzène pur.

Conclusion :

Le m. dinitrobenzène résiste à l'action du traitement alcalin par
OH 0,1N : le maximum d'absorption de la coloration violette obtenue est
ore situé à 570 m μ , longueur d'onde à laquelle la valeur du coefficient
xtinction reste sensiblement identique à ce qu'elle est sans traitement
rolytique.

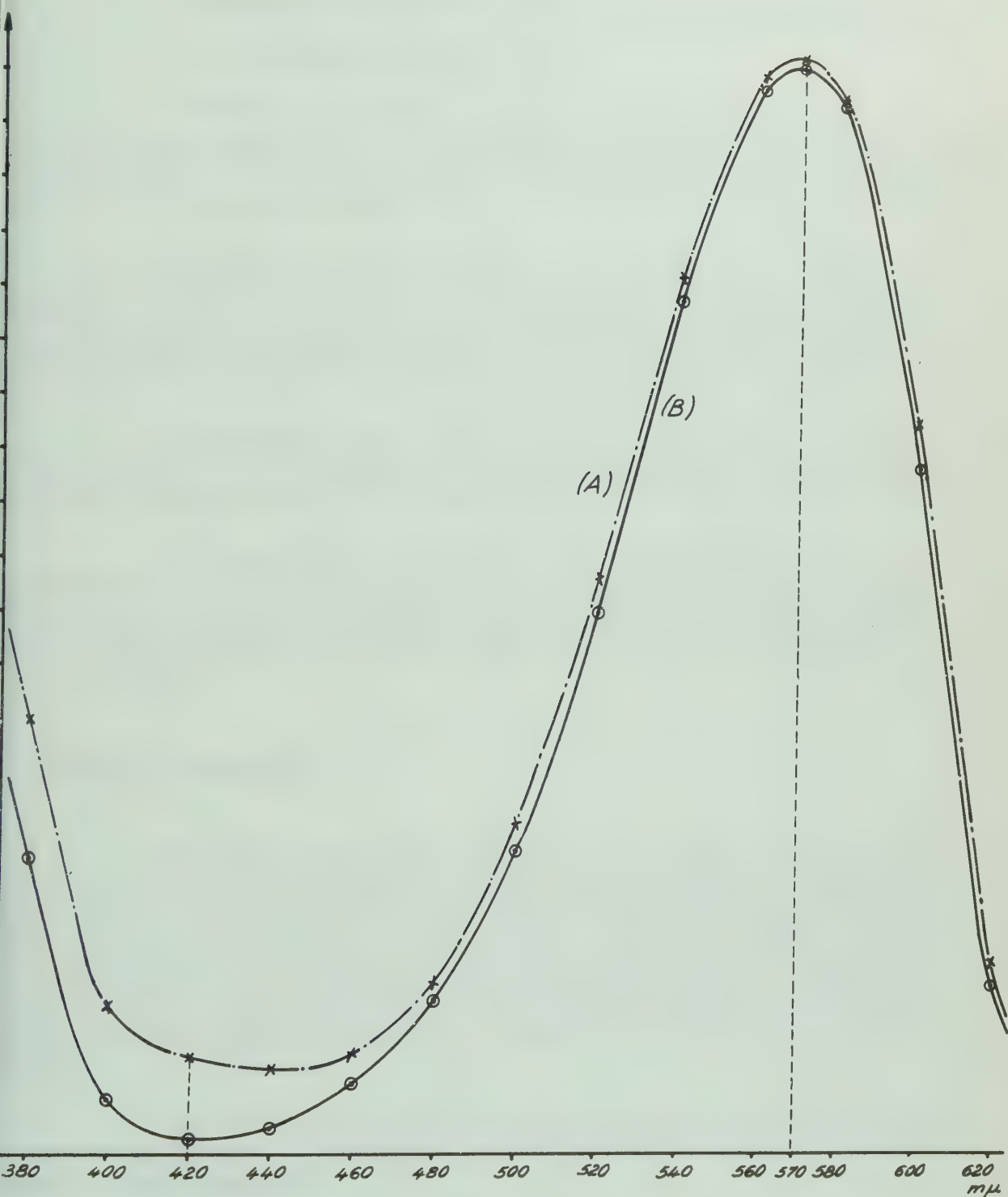


Fig. n°6. Spectres d'absorption des colorations obtenues dans la butanone et la potasse à 50% avec le m. dinitrobenzène sans oxydation ni traitement alcalin (A), avec oxydation et traitement alcalin (B).

- B - DOSAGE DU BENZENE APRES NITRATION, OXYDATION
ET ACTION DE NaOH 0,1N

FABRE et ses collaborateurs (30) ont montré que, sous l'action d'un mélange constitué d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré à volumes égaux, le benzène est transformé quantitativement, à la température de 0°, en métadinitrobenzène.

BAERNSTEIN (1) a constaté, de son côté, que le DNB résiste bien à l'action de l'anhydride chromique à chaud, lors de l'oxydation des différents produits de nitration obtenus à partir d'un solvant complexe. C'est sur cette observation qu'est basé le dosage sélectif du benzène par la "méthode normalisée" de FABRE et TRUHAUT.

D'autre part, dans le paragraphe précédent, nous venons de remarquer que le DNB, soumis à l'action de NaOH 0,1N au bain-marie bouillant, ne présentait pas d'altération.

En regard de tous ces faits, nous sommes en droit de penser que nous pourrions doser spécifiquement le benzène après une nitration, suivie d'une oxydation et d'un traitement alcalin, si la coloration violette obtenue respecte toujours la loi de BEER-LAMBERT. Nous avons voulu nous en assurer.

1°) Courbe d'étalonnage :

Nous avons donc nitré et traité par l'anhydride chromique du benzène pur dans les conditions opératoires de la "méthode normalisée", puis soumis le produit de nitration au même traitement alcalin que le DNB. A partir de la solution ainsi réalisée, nous avons effectué une série de mesures avec des quantités croissantes de dérivé nitré et constaté, après lecture au spectrophotomètre à 570 mμ des colorations violettes obtenues, que la densité optique était proportionnelle à la quantité de benzène.

La courbe représentative des variations de la densité optique en fonction de la dose de benzène est donc une droite, comme le montre la figure n° 7 de la page 53 .

2°) Conclusion :

La nitration transforme le benzène en métadinitrobenzène qui résiste à l'action de l'anhydride chromique, puis de la soude décinormale.

Le dérivé dinitré fournit ensuite dans la butanone et la potasse, une coloration violette proportionnelle à la quantité de benzène. Dans ces conditions, le benzène peut être dosé spécifiquement à 570 m μ , puisque le traitement alcalin élimine l'interférence du chloro-1 dinitro-2,4 benzène en le transformant en dinitro-2,4 phénol qui n'absorbe plus à 570 m μ .

D'autre part, après ce même traitement alcalin, l'absorption lumineuse du métadinitrobenzène devient très faible à 420 m μ , maximum d'absorption du dinitro-2,4 phénol. Le dosage du chlorobenzène est donc également réalisable, sous forme de dinitro-2,4 phénol, tel que nous l'avons envisagé précédemment.

Nous pouvons même, d'une manière simple, doser simultanément le benzène et le chlorobenzène. Après le développement des colorations dans la butanone et la potasse, une première lecture à 570 m μ permettra de calculer la teneur en benzène et une deuxième lecture à 420 m μ permettra de connaître le taux de chlorobenzène.

- C - ACTION DES REACTIFS ALCALINS SUR LE DINITRO-2,4

TOLUENE

A son tour, le dinitro-2,4 toluène ("") a été traité par les mêmes réactifs alcalins que le DNB et dans les mêmes conditions.

Cela nous a permis de constater que tous l'altéraient, mais à des degrés divers. L'ébullition avec NaOH N ou OMg le détruit, de même que le séjour au bain-marie bouillant en milieu NaOH N. La solution aqueuse à 10 % de CO_3Na_2 l'altère très sensiblement à l'ébullition.

La transformation la moins profonde est réalisée par NaOH 0,1N au bain-marie bouillant. Dans ce dernier essai, on obtient un composé qui fournit une coloration violette avec la butanone et la potasse à 50 % dont le maximum d'absorption se situe à 570 m μ , comme pour le DNT non soumis au traitement alcalin. Mais l'intensité de la couleur n'atteint plus qu'environ la moitié de ce qu'elle était sans hydrolyse. Cette diminution de sensibilité varie d'ailleurs d'une expérience à l'autre et n'est pas reproductible. Nous n'avons pas pu trouver un réactif alcalin qui soit à la fois suffisamment actif pour hydrolyser le DNCB et suffisamment doux pour ne pas nuire au DNT.

Le toluène devra donc être dosé comme dans la "méthode normalisée", c'est-à-dire par différence entre la densité optique lue à 570 m μ avant oxydation et celle obtenue, à la même longueur d'onde, après oxydation.

*) Nous emploierons l'abréviation DNT pour désigner le dinitro-2,4 toluène

PARTIE EXPERIMENTALE

=====

Toutes les mesures ont été réalisées au spectrophotomètre BECKMAN modèle DU dans des cuves en verre Corex d'une épaisseur de $1 \text{ cm} \pm 0,004 \text{ cm}$.

- A - ACTION DE NaOH 0,1N SUR LE METADINITROBENZENE

Après purification de DNB PROLABO par recristallisations dans de l'éthanol, nous avons obtenu un produit dont le point de fusion était de 89°C . (Point de fusion théorique : 89°C).

1°) Spectre d'absorption sans traitement alcalin :

Nous avons préparé une solution mère de DNB à 0,100 g % dans de la butanone. Elle est ensuite diluée au 1/100 avec de la butanone afin d'obtenir une solution "A" contenant exactement 10 μg de DNB par cm^3 .

10 cm^3 de solution A sont introduits dans une éprouvette bouchée émeri et agités avec 5 cm^3 de potasse à 50 %. Après repos, nous mesurons la densité optique de la coloration violette à différentes longueurs d'onde, puis nous calculons le coefficient d'extinction moléculaire pour chaque longueur d'onde.

Les valeurs de ϵ figurent dans le tableau X ci-dessous et la courbe des variations de ϵ est représentée à la page 47 .

2°) Spectre d'absorption après traitement alcalin :

Dans un ballon rodé, 20 mg de DNB sont introduits avec 30 cm^3 de NaOH 0,1N. Après un séjour d'une demi-heure au bain-marie bouillant, sous réfrigérant à reflux, le mélange est complété à 50 cm^3 par addition d'eau. Puis 10 cm^3 de cette solution sont dilués à 100 cm^3 avec de l'eau pour obtenir la solution "B" contenant ainsi 40 μg de DNB par cm^3 .

Le DNB est extrait de 2 cm^3 de solution B par agitation avec 20 cm^3 de butanone. On agite ensuite 10 cm^3 de la couche cétonique avec 5 cm^3 de potasse à 50 %. Après détermination, à différentes longueurs d'onde, de la densité optique de la coloration violette obtenue, on calcule le coefficient d'extinction moléculaire correspondant à chaque longueur d'onde.

Les valeurs de ϵ sont réunies dans le tableau X ci-dessous et la courbe représentative des variations de ϵ figure à la page 47 .

TABLEAU X - Variations du coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde, du DNB avant et après traitement alcalin.

Long. d'onde en mμ	ϵ sans traitement alcalin	ϵ après traitement alcalin
380	8.251	5.575
400	2.676	981
420	1.800	268
440	1.583	446
460	1.784	1.271
480	2.899	2.788
500	6.132	5.463
520	10.481	10.035
540	15.945	15.610
560	19.847	19.624
570	20.516	20.293
580	20.070	19.847
600	14.049	13.380
620	4.014	3.680

Les courbes tracées à partir de ces valeurs sont très voisines, comme le montre la figure n° 6 de la page 47 .

- B - DOSAGE DU BENZENE APRES NITRATION, OXYDATION ET

ACTION DE NaOH 0,1N

1°) Nitration :

0,5 cm³ de solution alcoolique à 5,00g % de benzène pur est nitré dans les mêmes conditions que le chlorobenzène (cf. page 39). On obtient un volume de 50 cm³.

2°) Oxydation et hydrolyse :

4 cm³ de la solution obtenue sont additionnés de 1 cm³ de solution aqueuse saturée d'anhydride chromique et portés au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Le mélange est transvasé dans un ballon rodé après addition de quelques cm³ d'eau pour dissoudre l'anhydride chromique, puis neutralisé par de la lessive de soude en présence de phénol-phtaléine. Le volume de la solution étant environ de 30 cm³, 3 cm³ de NaOH N sont ajoutés pour obtenir une alcalinité décinormale. Le mélange est de nouveau maintenu au bain-marie bouillant pendant une demi-heure sous réfrigérant à reflux. Après

refroidissement, le volume est amené à 50 cm³ par addition d'eau. On obtient la solution "C".

3°) Courbe d'étalonnage :

Le métadinitrobenzène est extrait de quantités croissantes de solution C par 20 cm³ de butanone. 10 cm³ de la couche cétonique sont ensuite agités, à l'obscurité, avec 5 cm³ de potasse à 50 % pendant 15 minutes. Après repos, les absorptions lumineuses des colorations violettes sont déterminées à 570 mμ. Les différentes densités optiques sont relevées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XI - Valeurs de la densité optique, à 570 mμ, obtenue avec des quantités croissantes de benzène nitré, oxydé et soumis à l'action de NaOH 0,1N.

μg de benzène dans 10 cm ³ de butanone	10	20	30	40	50	60	70
cm ³ de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5
D. Optique à 570 mμ	0,260	0,530	0,775	1,050	1,300	1,580	1,840

La droite obtenue à partir de ces valeurs est représentée à la page suivante.

- C - ACTION DES REACTIFS ALCALINS SUR LE DINITRO-2,4

TOLUENE -

Après purification de DNT PROLABO par recristallisation dans de l'éthanol, nous avons obtenu un produit de point de fusion : 70°C. (Point de fusion théorique : 69°5 - 70°5C).

Nous avons préparé une solution mère de DNT dans la butanone à 0,100g %, dont 5 cm³ sont dilués à 100 cm³ avec de la butanone afin d'obtenir une solution "D" contenant exactement 50 μg de DNT par cm³. Des prises d'essais connues de solution D sont complétées à 10 cm³ par de la butanone et agitées avec 5 cm³ de potasse à 50 %. L'absorption lumineuse de la coloration violette est déterminée à 570 mμ.

D'autre part, 10 mg de DNT sont introduits dans un ballon rodé avec 30 cm³ de soude décinormale et portés au bain-marie bouillant pendant

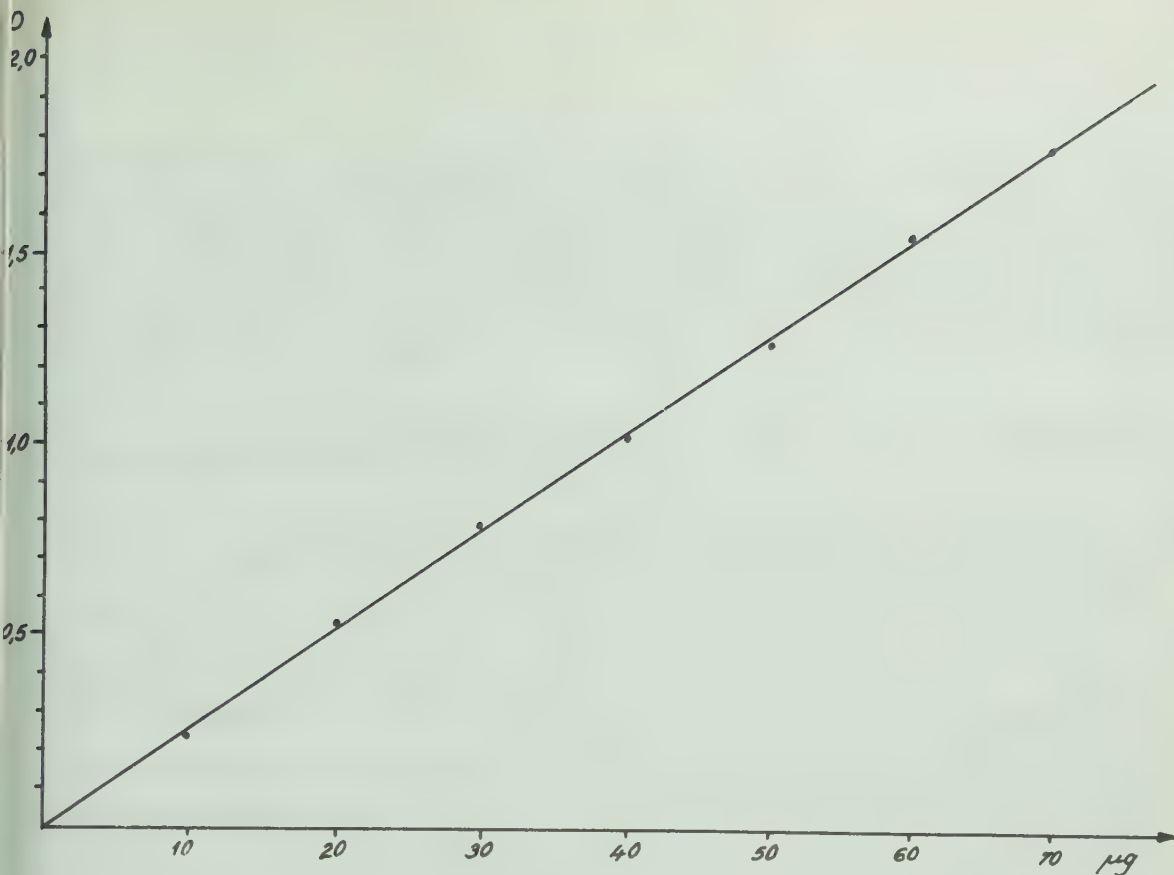


Fig. n°7 - Courbe d'étalonnage du benzène à 570 mμ.

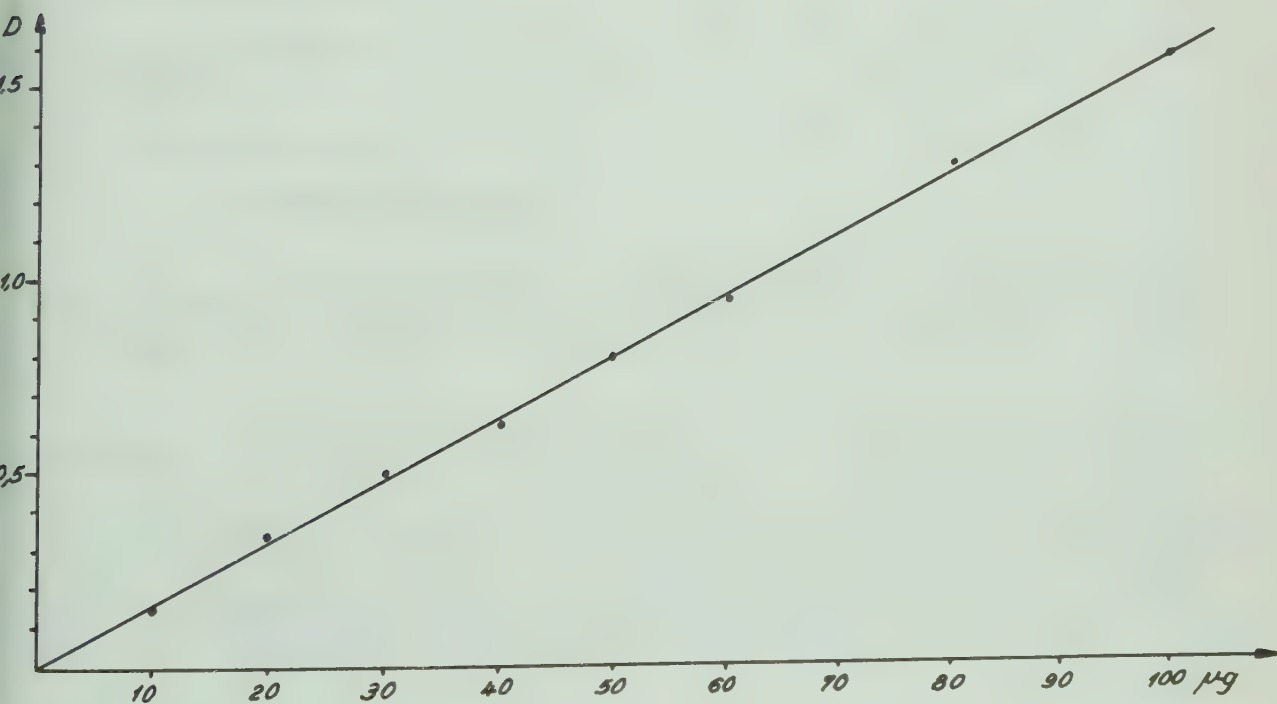


Fig. n°8 - Courbe d'étalonnage du toluène à 570 mμ.

une demi-heure. Le mélange est ensuite complété à 200 cm³ avec de l'eau pour obtenir la solution "E" contenant 50 µg de DNT par cm³. Le DNT est ensuite extrait d'une prise d'essai connue de solution E par 20 cm³ de butanone. 10 cm³ de la couche cétonique sont alors agités avec 5 cm³ de potasse à 50 %. Il se développe une coloration violette dont la densité optique est déterminée à 570 mµ.

Les absorptions lumineuses obtenues dans ces différentes mesures sont réunies dans le tableau suivant :

TABLEAU XII - Comparaison des densités optiques obtenues à 570 mµ avec du DNT traité et non traité par NaOH 0,1N.

µg de DNT dans 10 cm ³ de butanone	25	50	75	100	125	150
cm ³ de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5
D. Opt. du DNT non traité par NaOH 0,1N	0,200	0,380	0,625	0,810	1,030	1,240
D. Opt. du DNT traité par NaOH 0,1N	0,090	0,180	0,260	0,375	0,420	0,495

Courbe d'étalonnage :

0,5 cm³ de solution alcoolique à 5,00g % de toluène est nitré dans les mêmes conditions que le chlorobenzène (cf. page 39). On obtient un volume de 50 cm³ dont 4 cm³ sont dilués à 50 avec de l'eau.

Le dinitrotoluène est extrait de quantités croissantes de dilution finale par 20 cm³ de butanone. 10 cm³ de la couche cétonique sont ensuite agités, à l'obscurité, pendant 15 minutes, avec 5 cm³ de potasse à 50 %. En raison de la grande instabilité de la coloration, les lectures sont toujours effectuées au spectrophotomètre 5 minutes après la fin de l'agitation. Les absorptions lumineuses sont déterminées à 570 mµ et les différentes densités optiques sont relevées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XIII - Valeurs de la densité optique, à 570 m μ , obtenue avec des quantités croissantes de toluène nitré.

μ g de toluène dans 10 cm ³ de butanone	10	20	30	40	50	60	80	100
cm ³ de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5	5
D. Opt. à 570 m μ	0,150	0,340	0,490	0,625	0,805	0,940	1,300	1,600

La droite obtenue à partir de ces valeurs, est représentée par la figure n° 8, page 53.

- CHAPITRE V -
=====

- DOSAGE DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE CONTENANT
=====

DU BENZENE, DU CHLOROBENZENE ET DU TOLUENE -
=====

- CHAPITRE V -

- DOSAGE DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE CONTENANT DU
BENZENE, DU CHLOROBENZENE ET DU TOLUENE -

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le traitement alcalin des dérivés nitrés ne gênait en rien le dosage du benzène et qu'il avait l'avantage de transformer le DNCB en un produit n'absorbant plus la lumière à 570 mμ tout en rendant l'absorption lumineuse du DNB très faible à 420 mμ. Tenant compte aussi du fait que le traitement hydrolytique est néfaste au DNT, nous avons pensé qu'il serait tout de même possible de déterminer, avec une bonne précision, les teneurs de benzène et de toluène, solvants cycliques les plus courants, mélangés à du chlorobenzène, dosable lui aussi.

Nous avons donc essayé notre méthode sur différents mélanges connus de ces trois solvants.

- A - PRINCIPE DU DOSAGE -

Comme dans la "méthode normalisée", où le dosage du toluène s'effectue en deux temps, la détermination des teneurs respectives de chaque constituant du mélange benzène-chlorobenzène-toluène par la méthode que nous proposons, se fait en deux étapes :

1°) Après nitration, sans faire d'oxydation ni d'hydrolyse, la densité optique lue à 570 mμ (D) correspond à la somme des constituants.

2°) Après nitration, oxydation et hydrolyse, comme le toluène est éliminé, la densité optique lue à 570 mμ (D1) correspond au benzène seul, et celle obtenue à 420 mμ, au chlorobenzène seul.

La densité optique du toluène est calculée par différence de la manière suivante :

$$\text{Densité optique du toluène} = D - (D1 + D2)$$

D2 représente la densité optique du chlorobenzène à 570 mμ. On peut l'obtenir puisque l'on connaît la quantité de ce produit à l'aide de la lecture faite à 420 mμ. Pour cela, il suffit de construire la courbe représentative des variations de la densité optique à 570 mμ, en fonction des quantités de chlorobenzène.

Connaissant alors la densité optique propre de chacun des trois constituants, on calcule facilement leurs teneurs dans le mélange en se reportant à leurs droites d'étalonnage respectives.

- B - COURBE D'ETALONNAGE DU CHLORO-1 DINITRO-2,4

BENZENE A 570 m μ -

Après nitration de chlorobenzène pur dans les conditions décrites à la page 39, nous avons condensé des quantités croissantes de produit dinitré avec de la butanone en présence de potasse à 50 %. La lecture au spectrophotomètre, à 570 m μ , de l'absorption lumineuse des colorations rouge violacé obtenues, fournit les densités optiques réunies dans le tableau suivant :

TABLEAU XIV - Valeurs de la densité optique, à 570 m μ , obtenues avec des quantités croissantes de chlorobenzène nitré, non oxydé ni hydrolysé

μ g de chlorobenzène dans 10 cm ³ de butanone	10	20	30	40	50	80	100
cm ³ de KOH à 50 %	5	5	5	5	5	5	5
Densité optique à 570 m μ	0,115	0,240	0,375	0,475	0,600	0,960	1,220

A partir de ces valeurs, nous pouvons tracer une droite, représentée par la figure n°9 ci-après, montrant que la loi de BEER-LAMBERT est respectée.

- C - PRECISION DU DOSAGE -

Les teneurs respectives du benzène et du chlorobenzène sont obtenues avec une bonne précision. Il est rare que l'erreur dépasse 4 %. On lit directement leur propre densité optique comme s'ils étaient seuls. Aucune correction n'est nécessaire.

La précision du dosage du toluène est généralement moins bonne. Même lorsqu'il n'y a pas de chlorobenzène, on ne peut calculer la teneur en toluène que par différence. En présence de chlorobenzène, on est obligé de retrancher la somme benzène + chlorobenzène. Il arrive que les

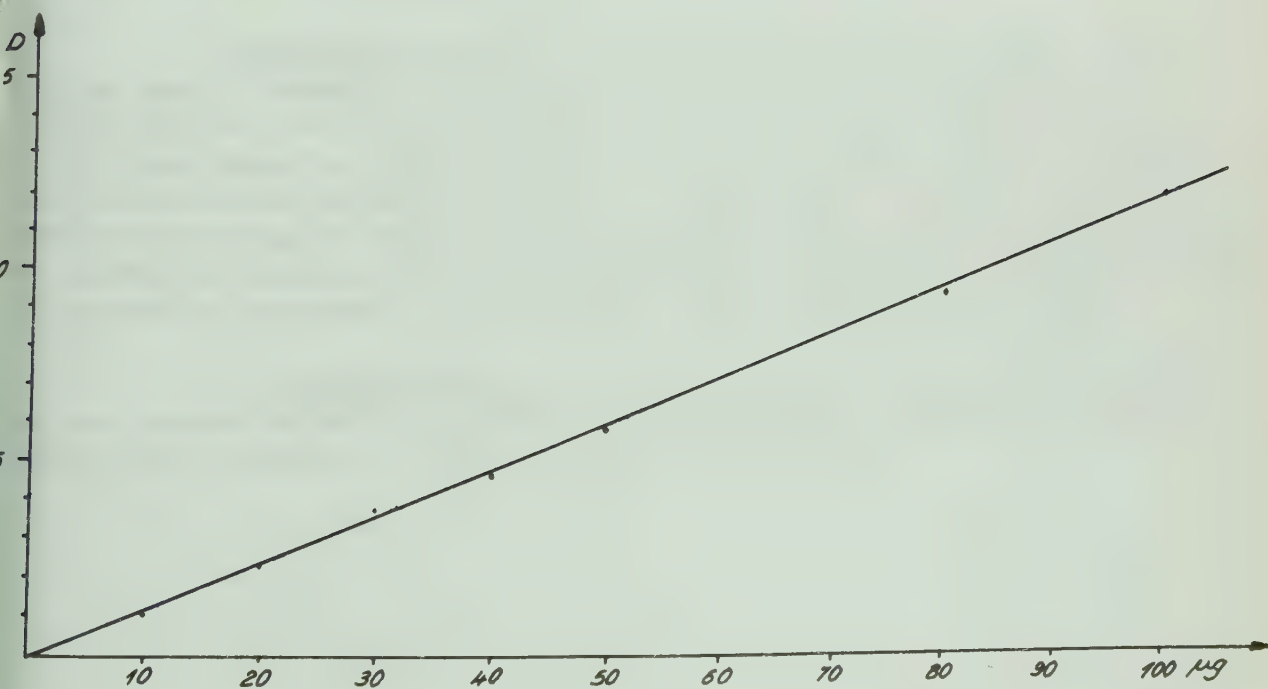


Fig. n°9 - Courbe d'étalonnage du chlorobenzène à 570 mμ.

erreurs de dosage de ces deux solvants se compensent plus ou moins, il arrive également qu'elles s'ajoutent.

La méthode appliquée à des mélanges benzène-chlorobenzène-toluène de concentration connue nous a fourni les résultats que nous avons réunis dans le tableau XVI page 65 . Les résultats obtenus avec des mélanges binaires benzène - chlorobenzène figurent dans le tableau XV page 64 .

- D - COMPOSES GENANTS -

Le dosage du benzène par la méthode colorimétrique est maintenant plus spécifique. Seul, le nitrobenzène peut encore interférer mais il ne se rencontre que très rarement dans les solvants. S'il est présent, il faut le séparer par distillation fractionnée (Eb benzène = 80°C et Eb nitrobenzène = 210°C).

La détermination du chlorobenzène, à 420 mμ, est gênée en présence de bromobenzène qui, après nitration et hydrolyse, fournit lui aussi du dinitro-2,4 phénol. Mais il n'est pratiquement pas employé comme solvant en raison de son coût élevé. La coloration rouge violacé qu'il donne avec la butanone en milieu alcalin présente un maximum d'absorption à 550 mμ. Après hydrolyse, son spectre d'absorption est identique à celui du dinitro-2,4 phénol avec maximum d'absorption à 420 mμ. L'interférence du bromobenzène dans le dosage du benzène est ainsi éliminée.

L'orthodichlorobenzène fournit une faible coloration rouge orangé avec la butanone et la potasse dont le maximum d'absorption est situé à 535 mμ. Soumis au traitement alcalin, il donne naissance à une teinte jaune dans les mêmes conditions, dont le spectre présente une absorption maximale à 420 mμ. Quoique peu intense, cette coloration pourrait être gênante dans le dosage du chlorobenzène si l'orthodichlorobenzène était un constituant courant des solvants complexes. Mais de toute manière, après hydrolyse, elle ne gêne en rien le dosage colorimétrique du benzène.

Le tricrésylphosphate, après oxydation et hydrolyse, ne fournit aucune coloration avec la butanone et la potasse alors que, si l'on ne pratique pas d'hydrolyse, il colore la butanone en jaune.

- PARTIE EXPERIMENTALE - TECHNIQUE -

1°) Réactifs :

a) Mélange sulfo-nitrique n° 1 : mélange à volumes égaux de SO_4H_2 pur ($d = 1,83$) et de NO_3H fumant ($d = 1,50$). Verser lentement, en refroidissant, l'acide sulfurique dans l'acide nitrique refroidi.

b) Mélange sulfo-nitrique n° 2 : mélange à volumes égaux de SO_4H_2 pur ($d = 1,83$) et de NO_3H pur ($d = 1,38$). Il se prépare de la même manière que le mélange n° 1.

c) Lessive de soude pure à 40 % : préparée à partir de soude pure en pastilles dissoute dans l'eau distillée.

d) NaOH N.

e) Butanone : pure, rectifiée. Point d'ébullition : 79°C .

f) KOH à 50 % en poids : préparée à partir de potasse pure en pastilles dissoute dans l'eau distillée.

g) Solution aqueuse saturée d'anhydride chromique : 100 g de CrO_3 sont additionnés de 40 cm³ d'eau distillée. Il reste au fond du flacon un peu de CrO_3 non dissous.

2°) Technique du dosage :

a) Nitration : Dans 10 cm³ de mélange sulfo-nitrique n° 1 refroidi à 0° par de la glace fondante, on introduit lentement, en agitant, 0,5 cm³ de solution à doser et on laisse reposer pendant une heure en agitant de temps en temps. On transvase dans un ballon jaugé de 50 cm³ et rince plusieurs fois avec le mélange sulfo-nitrique n° 2. On complète à 50 cm³ avec ce mélange.

b) Dosage de la somme des constituants : 4 cm³ de la solution précédente sont dilués à 50 cm³ avec de l'eau distillée. On obtient la dilution A dont on prélève 2 cm³ que l'on neutralise par de la soude en présence de phénol-phtaléine. On extrait les dérivés nitrés par 20 cm³ de butanone dont 10 cm³ sont ensuite agités avec 5 cm³ de potasse à 50 %.

La coloration violette obtenue est fournie par la somme benzène + chlorobenzène + toluène.

En raison de la grande instabilité de la coloration due au toluène, nous avons toujours effectué les lectures au spectrophotomètre 5 minutes après la fin de l'agitation.

c) Dosage du benzène et du chlorobenzène :

1/ Oxydation du dinitro-2,4 toluène : à 4 cm³ de la liqueur obtenue après nitration, on ajoute 1 cm³ de solution aqueuse saturée d'anhydride chromique (réactif n° 7, page 60). On porte le tout au bain-marie bouillant durant 20 à 25 minutes. Le dinitro-2,4 toluène est oxydé en acide dinitro-2,4 benzoïque qui est sans action sur la butanone alcaline.

2/ Hydrolyse du chloro-1 dinitro-2,4 benzène : Après refroidissement, on dilue le mélange sulfo-nitro-chromique avec quelques cm³ d'eau pour dissoudre CrO₃. On transvase dans un ballon rodé de 100 cm³ environ auquel peut s'adapter un réfrigérant à reflux. On neutralise, en refroidissant, par de la lessive de soude en présence de phénol-phtaléine (12 cm³ environ sont nécessaires).

Le terme du virage est assez difficile à saisir car le mélange est très coloré. Au fur et à mesure de l'addition de soude, on observe tout d'abord un éclaircissement de la teinte brune, qui, un peu avant le virage, devient rapidement brun noirâtre. Enfin, il apparait un précipité brunâtre floconneux de sels de chrome. Continuer d'ajouter de la soude goutte à goutte. Pour mieux apprécier le virage, il est bon de laisser tomber de temps en temps 1 goutte de phtaléine : lorsque la solution est neutralisée, on observe une coloration rouge qui diffuse rapidement sur toute la surface du liquide.

Le volume de la suspension est d'environ 30 cm³. On ajoute 3 cm³ de NaOH N et on porte au bain-marie bouillant pendant une demi-heure, sous réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on complète à 50 cm³ et la dilution finale (dilution B) est ainsi la même que celle réalisée en vue du dosage de la somme des constituants (dilution A) : dans les deux cas, partant de 4 cm³ de solution sulfo-nitrique, nous obtenons un volume final de 50 cm³.

3/ Coloration et lecture : On agite 2 cm³ de dilution B avec 20 cm³ de butanone pour extraire les produits nitrés. Après repos de quelques minutes, on agite 10 cm³ de la couche cétonique avec 5 cm³ de potasse à 50 %, pendant 15 minutes à l'obscurité. 5 minutes après la fin de l'agitation, on lit au spectrophotomètre les densités optiques à 570 mμ et à 420 mμ.

d) Calculs :

1/ Teneurs en benzène et chlorobenzène : Les densités optiques obtenues à partir de la dilution B lues à 570 et 420 mμ permettent de calculer respectivement le taux de benzène et le taux de chlorobenzène en se reportant aux droites d'étalonnage de ces deux produits (figures n° 7 et n° 5, pages 53 et 37).

2/ Teneur en toluène : Nous connaissons la densité optique du chlorobenzène à 420 mμ et par là, sa concentration. En se reportant à la droite d'étalonnage du chlorobenzène non hydrolysé à 570 mμ (figure n° 9, page 58), nous connaissons la densité optique fournie par la même quantité de chlorobenzène n'ayant subi ni oxydation ni hydrolyse. Il est très commode de tracer les deux droites sur le même graphique.

La densité optique due au toluène seul sera donc égale à la densité optique totale diminuée des densités optiques du benzène et du chlorobenzène. La droite d'étalonnage du toluène (figure n° 8, page 53) permettra de calculer la teneur de ce solvant dans le mélange.

3°) Exemple numérique :

Lors du dosage d'un mélange contenant 1,18 g de benzène, 3,32 g de chlorobenzène, et 5,30 g de toluène, pour 100 cm³ de mélange, nous avons obtenu les densités optiques suivantes :

Sans oxydation ni hydrolyse : 1,250 à 570 mμ

Avec oxydation et hydrolyse : 0,240 à 570 mμ

0,335 à 420 mμ

a) Calcul de la teneur en benzène : Une densité optique de 0,240 correspond à 9,2 μg de benzène. Tenant compte des dilutions successives, le pourcentage de benzène dans le mélange sera :

$$9,2 \times \frac{20}{10} \times \frac{50}{2} \times \frac{50}{4} \times \frac{100}{0,5} = 9,2 \times 125.000 \mu\text{g} \% =$$

soit $9,2 \times 0,125 = 1,15$ g de benzène dans 100 cm³ de mélange.

$$\text{ou } \frac{1,15}{0,88} = 1,30 \text{ cm}^3 \text{ de benzène dans } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange.}$$

b) Calcul de la teneur en chlorobenzène : La densité optique de 0,335 correspond à 26,2 μg de chlorobenzène. La quantité de ce produit dans le mélange sera :

$$26,2 \times 0,125 \text{ g} \% = 3,27 \text{ g dans } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange.}$$

$$\text{ou } \frac{3,27}{1,1} = 2,98 \text{ cm}^3 \text{ de chlorobenzène dans } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange.}$$

c) Calcul de la teneur en toluène : Nous avons trouvé en b) qu'il y avait 26,2 μg de chlorobenzène dans 10 cm³ de butanone. En se reportant à la droite figurant à la page 58, nous voyons que 26,2 μg de chlorobenzène non hydrolysé donnent une densité optique de 0,320 à 570 mμ.

La densité optique propre du toluène est alors égale à :

$$1,250 - (0,240 + 0,320) = 0,690$$

Cette absorption correspond à 43,2 μg de toluène. Le pourcentage de ce produit dans le mélange est :

$$43,2 \times 0,125 \text{ g\%} = 5,40 \text{ g dans } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange}$$

$$\text{ou } \frac{5,40}{0,87} = 6,21 \text{ cm}^3 \text{ de toluène dans } 100 \text{ cm}^3 \text{ de mélange}$$

4°) Dosage de mélanges binaires benzène + chlorobenzène :

C'est dans ce cas, que les dosages sont les plus précis et les résultats obtenus avec les différents mélanges en solution alcoolique que nous avons dosés, figurent dans le tableau XV page 64 .

L'absence de toluène ne justifiant plus l'oxydation chromique, l'hydrolyse alcaline est effectuée immédiatement après la nitration. Il n'est pas nécessaire de connaître la densité optique de la somme des constituants. L'erreur est inférieure à 4 % dans la majorité des dosages. Elle est souvent de l'ordre de 2 %.

Si le mélange contient plus de 20 % de composés aromatiques totaux, il faut, soit diluer l'échantillon dans de l'alcool, soit prélever 2 cm³ au lieu de 4 après la nitration.

5°) Dosages de mélanges ternaires benzène + chlorobenzène + toluène :

Appliquée au dosage des constituants de différents mélanges connus de benzène, chlorobenzène et toluène. En solution alcoolique, notre technique a fourni les résultats que nous avons réunis dans le tableau XVI page 65 .

L'erreur est généralement inférieure à 5 %. Les meilleures conditions de dosage sont réalisées lorsque les concentrations de chaque solvant sont relativement voisines. Par contre, le dosage s'effectue dans de moins bonnes conditions si l'un des constituants est en quantité beaucoup plus importante que les deux autres.

Dès que le mélange contient plus de 15 % de composés aromatiques totaux (surtout si la teneur en benzène est élevée), la densité optique fournie par la somme des constituants devient trop importante pour permettre une lecture précise. Il faut alors, soit diluer l'échantillon dans de l'alcool, soit prélever 2 cm³ au lieu de 4 après la nitration.

TABLEAU XV - Dosage des constituants de différentes solutions alcooliques contenant du benzène et du chlorobenzène.

Concentration en g pour 100 cm ³		Quantités retrouvées en g pour 100 cm ³		Moy. arithmétique	
Benzène	Chloroben- zène	Benzène	Chlorobenzène	Benzène	Chloroben- zène
1,86	10,12	2,05 - 1,97 1,90 - 1,90	10,09 - 9,89 9,88	1,95	9,95
2,90	6,26	2,87 - 3,07	6,15 - 6,02	2,97	6,13
4,40	7,73	4,60 - 4,55 4,53	7,93 - 7,85 7,55	4,56	7,77
4,42	10,92	4,51 - 4,40 4,40	11,01 - 11,00 10,88	4,43	10,96
4,95	5,03	5,15 - 5,10 5,09	4,89 - 4,85 4,80	5,11	4,85
6,67	2,93	6,90 - 6,80 6,60	2,80 - 2,80 2,80	6,77	2,80
8,81	2,25	9,10 - 9,08 9,07 - 8,68	2,25 - 2,22 2,20 - 2,20	8,98	2,21
10,10	1,96	10,40 - 10,25 9,65	2,25 - 2,20 2,00	10,10	2,15

Concentration en g pour 100 cm ³				Quantités retrouvées en g pour 100 cm ³				Moyenne arithmétique		
Benzène	Chloro- benzène	Toluène		Benzène	Chlorobenzène	Toluène		Benzène	Chloro- benzène	Toluène
0,88	18,80	0,87		0,88-0,80-0,80	19,14-19,10-18,82	1,40-1,00- 0,97		0,79	18,89	0,96
				0,78-0,75-0,71	18,81-18,75-18,70	0,90-0,76 0,72				
2,21	2,76	12,99		2,55-2,40	2,85-2,85	13,25-12,80		2,41	2,83	12,79
				2,40-2,30	2,82-2,80	12,80-12,30				
2,24	16,56	2,22		2,40-2,37	16,50-16,50	2,65-2,15		2,36	16,39	2,13
				2,35-2,32	16,45-16,10	1,90-1,80				
2,63	6,58	10,40		2,67-2,67	6,60-6,62	10,50-10,45		2,61	6,52	10,29
				2,55-2,55	6,45-6,40	10,31-9,91				
6,16	6,69	6,07		6,40-6,36	6,95-6,90-6,70	6,50-6,30		6,35	6,75	6,23
				6,35-6,30	6,60-6,60	6,25-5,90				
13,25	2,83	2,20		14,05-13,40	3,12-3,02	2,20-2,70		13,61	3,05	2,38
				13,40	3,02	2,25				

- CHAPITRE VI -

APPLICATIONS PRATIQUES
=====

CHAPITRE VI

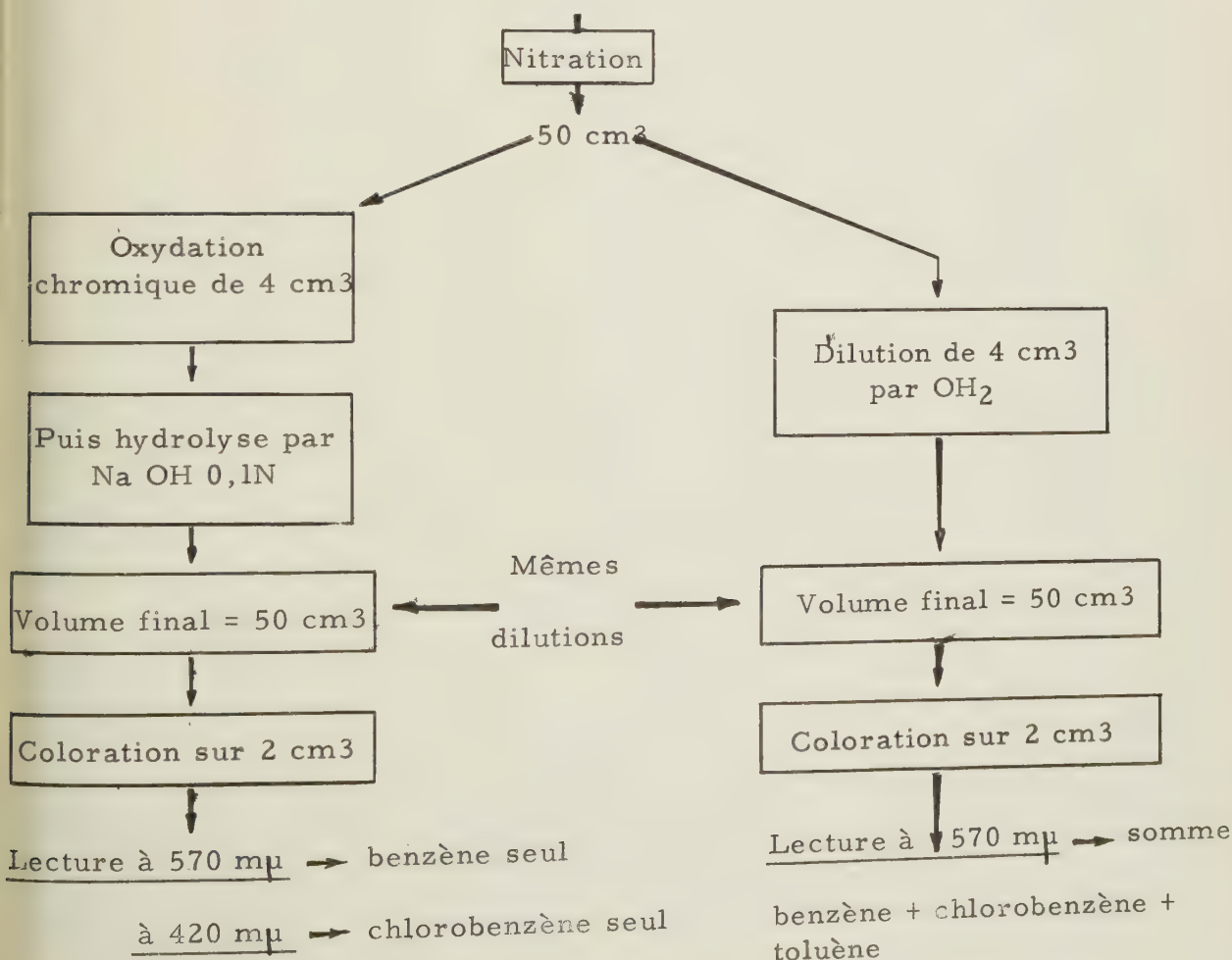
APPLICATIONS PRATIQUES

- A - APPLICATION A L'ANALYSE DE PRODUITS INDUSTRIELS
OU COMMERCIAUX -

Nous avons ensuite appliqué notre méthode au dosage des carbures
enzéniques et de leurs dérivés dans des détachants et des solvants de colles
chaussures.

La technique utilisée est celle décrite à la page 60 . Nous avons
pu bon de la résumer sous la forme du schéma suivant :

0,5 cm³ de solvant



°) Colles à chaussures :

La totalité du solvant a été extraite de la manière suivante : une prise d'essai connue de colle est distillée en augmentant peu à peu la température jusqu'à 150°, à l'aide d'un bain d'huile. La distillation est achevée sous vide. Le dosage s'effectue sur 0,5 cm³ de solvant.

Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous, où la teneur de chaque constituant est exprimée en cm³ pour 100 cm³ de solvant.

	Benzène	Toluène	Chlorobenzène
Colle n° 1	0,96	16,30	0
Colle n° 2	1,00	12,80	0
Colle n° 3	0,50	3,45	0
Colle n° 4	0,80	2,73	18,00
Colle n° 5	1,13	14,94	0
Colle n° 6	0	5,75	62,50
Colle n° 7	0	Traces	4,25
Colle n° 8	0,82	14,60	0
Colle n° 9	0,51	4,94	0
Colle n° 10	0,48	4,54	0
Colle n° 11	0,51	4,74	0
Colle n° 12	6,25	0,86	0
Colle n° 13	Traces	0,27	0
Colle n° 14	0,69	2,75	5,54
Colle n° 15	0,71	5,57	0
Colle n° 16	0,82	4,36	0
Colle n° 17	0,82	4,00	0
Colle n° 18	0,48	1,58	6,73
Colle n° 19	0,51	0,98	6,54
Colle n° 20	8,07	15,63	Traces
Colle n° 21	1,02	4,20	0
Colle n° 22	0,41	5,05	0

°) Détachants :

Lorsqu'il s'agit de détachants liquides, la nitration est effectuée directement sur 0,5 cm³ de produit pur ou 0,5 cm³ de dilution dans l'alcool. Si le détachant se présente sous la forme d'une pâte, peser exactement une prise d'essai d'environ 5 ou 10 g. Epuiser par de l'alcool jusqu'à obtention de 50 cm³ de solution. 0,5 cm³ de solution alcoolique est alors nitré suivant la technique habituelle.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous :

	Benzène	Toluène	Chlorobenzène
Détachant n° 1	0	0	61,40 cm ³ %
" n° 2	0	0	100 "
" n° 3	0	2,93 cm ³ %	0
" n° 4	1,00 cm ³ %	0,75 "	0
" n° 5	0	0	0
" n° 6	4,26 cm ³ %	0	60,00 cm ³ %
" n° 7	0	10,52 cm ³ %	27,40 "

- B - APPLICATION AU DOSAGE DANS LE SANG -

Avant d'entreprendre le dosage du chlorobenzène dans le sang de cobayes intoxiqués par inhalation de ce solvant, nous avons tenu à nous rendre compte du pourcentage de chlorobenzène extrait par entraînement à l'aide d'un courant d'air, à partir d'une suspension aqueuse de chlorobenzène, ainsi que de sang additionné de quantités connues de ce produit.

°) Appareil :

Nous avons utilisé l'appareillage décrit par FABRE (25), mais au lieu d'être aspiré par une trompe à vide, l'air était envoyé à partir d'un flacon gradué de 10 litres qui se remplissait peu à peu par de l'eau arrivant à la partie inférieure.

L'appareil est constitué d'un tube à entraînement comportant à sa partie inférieure une plaque de verre fritté. C'est dans ce tube que l'on introduit le sang à doser. L'air y arrive par un tube de diamètre plus faible, soudé à sa partie inférieure. En traversant la plaque de verre fritté, le courant gazeux est divisé en fines bulles. Toute cette partie de l'appareil est plongée dans un bain d'eau à 50°.

La partie supérieure du tube à entraînement est reliée à un ou deux barboteurs en U, remplis de billes de verre et entourés de glace. 5 cm³ de mélange sulfo-nitrique sont introduits dans chaque barboteur. Enfin, à la suite est placé un barboteur de garde contenant de la soude.

°) Entraînement et dosage du chlorobenzène à partir d'une suspension aqueuse de ce produit :

Nous plaçons dans un tube à entraînement 10 cm³ d'eau auxquels

nous ajoutons des quantités connues de chlorobenzène en solution alcoolique. Après passage, bulle à bulle, d'un courant d'air pendant 2 heures 1/2, le chlorodinitrobenzène, formé dans deux barboteurs en U remplis de billes de verre et de mélange sulfo-nitrique, est recueilli et dosé. Pendant cette opération, le tube à entraînement est plongé dans un bain d'eau maintenu à 50 - 55° de manière à effectuer l'entraînement par de l'air chauffé à cette température.

Le pourcentage de chlorobenzène recueilli est élevé : parfois 100 %, toujours supérieur à 95 %.

3°) Entraînement et dosage du chlorobenzène à partir de sang additionné de ce produit :

10 cm³ de sang sont introduits dans le tube à entraînement, placé dans un bain d'eau à 50°. On y ajoute du chlorobenzène en quantités connues et 1 cm³ de suspension de stéarate de Calcium dans l'huile de paraffine pour diminuer la mousse. (TRUFFERT (101)).

Le pourcentage de chlorobenzène retrouvé est moins élevé que dans l'expérience précédente : 85 à 90 %. De plus, nous avons remarqué que ce pourcentage diminue lorsque la température est maintenue à plus de 55°. A partir de cette température, les protéines sanguines précipitent et provoquent la formation d'une masse brunâtre dans le tube à entraînement.

4°) Entraînement et dosage du benzène et du chlorobenzène à partir de sang additionné de ces deux produits :

Après avoir ajouté des quantités connues de benzène et de chlorobenzène à 10 cm³ de sang, chacun des constituants est dosé après hydrolyse alcaline des produits nitrés.

Le pourcentage de benzène recueilli est plus élevé que celui du chlorobenzène : de 95 à 100 % pour le premier, de 88 à 94 % pour le second. Il est à remarquer que l'entraînement du chlorobenzène semble favorisé par la présence du benzène. Ici encore, nous avons noté une diminution du rendement si le sang est maintenu à une température supérieure à 55°.

5°) Dosage du chlorobenzène dans le sang de cobayes intoxiqués par ce solvant

a) Intoxication des cobayes :

Les animaux sont placés dans une cage en plexiglas munie d'un couvercle et d'un double fond percé de petits trous. L'ensemble n'est pas hermétique : l'air arrive à la partie inférieure de la cage, entre les deux fonds, et sort par un tube de caoutchouc fixé à la partie supérieure du couvercle.

Un cristallisateur contenant quelques cm³ de chlorobenzène est placé au fond de la cage. Les vapeurs toxiques pénètrent dans la cage proprement dite où se trouve l'animal par les petits orifices. Après 1/2 heure d'inhalation, les cobayes sont déjà atteints : leur respiration est rapide, ils sont presque immobiles mais hypersensibles aux chocs et aux bruits. Les pattes antérieures sont écartées et la tête pendante.

La poursuite de l'inhalation du produit toxique provoque une aggravation de ces symptômes : la polypnée est intense, l'immobilité devient presque totale, interrompue par quelques spasmes, la bouche écume, les yeux sont vitreux et larmoyants. Les animaux sont tués par saignée pendant leur agonie, après 2 heures 1/2 ou 3 heures d'inhalation. Le sang est recueilli sur FNa : on en obtient environ 10 cm³.

b) Dosage du chlorobenzène :

Le sang est dilué environ au demi et divisé en deux parties afin d'effectuer deux dosages.

La faible teneur en chlorobenzène présent dans le sang nous oblige à modifier un peu la technique de dosage, non dans son principe mais dans les dilutions inhérentes aux diverses manipulations. Voici comment nous procédons :

Après entraînement du chlorobenzène par l'air chaud et nitration dans le mélange sulfo-nitrique à 0°, le contenu des deux barboteurs en U est recueilli dans un matras de 20 cm³. Ils sont lavés plusieurs fois par quelques cm³ d'eau distillée. Le volume est ensuite complété à 20 cm³.

10 cm³ de la liqueur obtenue sont alors neutralisés par de la lessive de soude, hydrolysés au bain-marie bouillant pendant une demi-heure en milieu NaOH 0,1N, puis complétés à 50 cm³. Le dinitrochlorobenzène est ensuite extrait de 25 cm³ de cette dilution par 20 cm³ de butanone. Après repos, lorsque les deux liquides sont séparés, 10 cm³ de la couche cétonique sont agités avec 5 cm³ de potasse à 50 %.

La coloration jaune obtenue est lue au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420 mμ. En se reportant à la droite d'étalonnage du chlorobenzène hydrolysé, on obtient le nombre de μg de chlorobenzène dans 10 cm³ de butanone.

Soit n μg, la teneur en chlorobenzène dans l'échantillon de sang mis en oeuvre sera :

$$n \times \frac{20}{10} \times \frac{50}{25} \times \frac{20}{10} = n \times 8 = 8n \text{ } \mu\text{g dans la prise d'essai de sang.}$$

c) Résultats :

- 71 -

Les épreuves d'intoxication ont été effectuées sur une dizaine de cobayes mais, rappelons-le, la teneur en chlorobenzène a été déterminée dans le sang recueilli un peu avant que les animaux meurent.

Nous avons obtenu des taux de chlorobenzène variant de 42 à 48 mg par litre de sang. Seul, le sang d'un cobaye peu résistant aux vapeurs toxiques, ne renfermait que 22 mg de chlorobenzène par litre.

CONCLUSIONS GENERALES
=====

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE
=====

- CONCLUSIONS GENERALES -
=====

Une législation sévère réglemente l'utilisation du benzène et des benzols légers en vue de lutter contre les graves accidents du benzolisme professionnel. Elle implique immédiatement une connaissance exacte des différents hydrocarbures benzéniques que peut contenir un solvant complexe. Après un bref rappel des méthodes physiques et chimiques qui permettent de doser le benzène et ses homologues, nous avons souligné que la méthode la plus courante, basée sur la réaction de JANOVSKY, présente l'inconvénient d'être gênée par la présence de chlorobenzène.

Eliminer l'interférence de ce solvant pour rendre plus spécifique le dosage du benzène, tel était notre but.

C'est pourquoi, dans le chapitre premier, nous avons étudié cette propriété, signalée par JANOVSKY, que possèdent certains composés dinitrés aromatiques de fournir une coloration violette avec une cétone en milieu alcalin. Nous avons montré comment de nombreux chimistes avaient réussi à adapter une telle réaction à un dosage colorimétrique des hydrocarbures benzéniques. Enfin, nous avons souligné combien la présence du chlorobenzène rend délicate et peu précise la détermination spécifique du benzène.

Dans le deuxième chapitre, nous avons tout d'abord exposé les deux théories essentielles qui ont pour objet d'expliquer le mécanisme de la réaction : REITZENSTEIN et STAMM supposent qu'il se forme de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène, CANBACK pense que la couleur serait due à deux ions résultant, l'un de la dinitro-2,4 phénylacétone et l'autre de l'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène.

Nous n'avons pu mettre en évidence ces composés dans le mélange réactionnel. L'étude d'une réaction analogue, à savoir l'action de la potasse alcoolique sur le chloro-1 dinitro-2,4 benzène, nous a conduit à proposer un mécanisme susceptible d'expliquer la réaction colorée obtenue en mélangeant un dérivé m. dinitré aromatique avec l'acétone en milieu alcalin.

Notre hypothèse s'est trouvée vérifiée dans le cas du m. dinitrobenzène. En ce qui concerne le chloro-1 dinitro-2,4 benzène, elle conduit à envisager la formation de dinitro-2,4 phénylacétone et d'isopropényloxy-1 dinitro-2,4 benzène. L'absence du premier de ces composés a été démontrée avec certitude. Celle du second est moins certaine, étant donné qu'il n'a jamais été synthétisé et que l'on ne connaît pas son comportement, ni d'ailleurs celui de ses homologues, dans de telles conditions.

Nous décrivons, dans le troisième chapitre, une méthode qui permet, non seulement d'éliminer l'interférence du chlorobenzène dans le dosage du benzène, mais de le doser. Par nitration, le chlorobenzène est transformé quantitativement en chloro-1 dinitro-2,4 benzène que l'hydrolyse, par une solution aqueuse de soude décinormale pendant une demi-heure au bain-marie bouillant, transforme quantitativement en dinitro-2,4 phénol. Ce phénol, dissous dans la butanone et agité avec une solution aqueuse de potasse à 50 %, donne naissance à une coloration jaune dont le spectre présente une absorption maximale à 420 m μ . L'absorption est pratiquement nulle à 570 m μ , maximum d'absorption dû au métadinitrobenzène.

L'interférence du chlorobenzène est ainsi éliminée. Mais, comme cette coloration jaune suit la loi de BEER-LAMBERT, le dosage du chlorobenzène sous forme de dinitro-2,4 phénol est possible.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du comportement du métadinitrobenzène et du dinitro-2,4 toluène lorsqu'ils sont soumis à l'action de NaOH 0,1N dans les conditions d'hydrolyse du chloro-1 dinitro-2,4 benzène. En comparant le spectre d'absorption du métadinitrobenzène non soumis au traitement alcalin à celui du métadinitrobenzène soumis à l'action de NaOH 0,1N, on constate que :

1°) L'action de la soude n'a pas modifié la longueur d'onde où se situe l'absorption maximale de la coloration finale due au benzène : 570 m μ .

2°) Le coefficient d'extinction moléculaire reste sensiblement le même à la longueur d'onde d'absorption maximale (20.293 après hydrolyse, 20.516 sans hydrolyse).

3°) Après le traitement alcalin, le métadinitrobenzène n'absorbe pratiquement plus à 420 m μ , maximum d'absorption du dinitro-2,4 phénol.

D'autre part, la loi de BEER-LAMBERT est respectée après l'action de NaOH 0,1N.

Dans ces conditions, les dosages colorimétriques simultanés du benzène et du chlorobenzène sont possibles et très simples : après le développement des colorations dans la butanone et la potasse, une première lecture à 570 m μ permet de calculer le taux de benzène, comme s'il était seul, et une deuxième lecture à 420 m μ permet de connaître la teneur en chlorobenzène, comme s'il était seul. Aucune correction n'est nécessaire.

Nous soulignons enfin que le dinitro-2,4 toluène ne résiste pas au traitement alcalin.

Dans le cinquième chapitre, nous appliquons notre technique

au dosage de différents mélanges de titres connus en benzène, chlorobenzène et toluène et de mélanges de benzène et chlorobenzène. Nous exposons le principe de tels dosages, puis la technique à utiliser. La détermination des constituants d'un mélange s'effectue en deux temps :

1°) Après nitration, oxydation chromique pour éliminer le dinitro-2,4 toluène sous forme d'acide dinitro-2,4 benzoïque, et hydrolyse par NaOH 0,1N pour transformer le chloro-1 dinitro-2,4 benzène en dinitro-2,4 phénol, on obtient à 570 mμ la densité optique fournie par le benzène seul et à 420 mμ celle correspondant au chlorobenzène seul.

2°) Après nitration, sans faire d'oxydation ni d'hydrolyse, la densité optique lue à 570 mμ correspond à la somme des constituants.

Ces deux séries de mesures permettent de connaître la densité optique due au toluène que l'on calcule par différence.

Les résultats obtenus nous ont montré que la précision des dosages est généralement supérieure à 5 % dans les mélanges ternaires et à 4 % dans les mélanges binaires. Elle diminue lorsque l'un des constituants se trouve en quantité très supérieure à celles des deux autres.

Nous étudions, dans le sixième et dernier chapitre, quelques applications pratiques de la méthode que nous avons mise au point. Nous avons analysé des solvants complexes de produits industriels (colles à chaussures) et de produits commerciaux (détachants liquides ou pâteux à usage domestique).

Nous avons ensuite adapté la technique à la détermination du benzène et du chlorobenzène dans du sang additionné de ces deux produits. Enfin, après avoir intoxiqué des cobayes par inhalation de vapeurs de chlorobenzène, nous avons dosé dans leur sang le produit toxique.

En résumé, nous nous étions proposé d'éliminer l'interférence du chlorobenzène dans le dosage des hydrocarbures benzéniques par la "méthode normalisée" de FABRE et TRUHAUT. Nous y sommes parvenu en mettant au point une technique qui permet, par surcroît, de déterminer colorimétriquement d'une manière très simple, les hydrocarbures benzéniques et le chlorobenzène en présence l'un de l'autre.

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -
=====

- BAERNSTEIN (H. D.), Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1943, 15, 251.
- BARRIOL (J.), La Constitution des Molécules, Gauthier-Villars, Paris, 1958, p. 147-148.
- BARTOS (J.), Ann. pharm. fr., 1958, 16, 255.
- BENNETT (G. M.), YOULE (P. V.), J. chem. Soc., 1938, 1816.
- BENNETT (G. M.), GROVE (J. F.), J. chem. Soc., 1945, 378.
- BENNETT (G. M.), BRAND (J. C. D.), GWYN (W.), J. chem. Soc., 1946, 869.
- BERL (E.), ANDRESS (K.), MÜLLER (W.), Angew. Chem., 1921, 34, 125.
- BERL (E.), WACHENDORF (H.), Angew. Chem. 1924, 37, 205.
- BIGGS (A. I.), Analyst, 1955, 80, 279.
- BITTO (B. von), Ann. Chem., 1892, 269, 377.
- BORSCHE (W.), Ber., 1909, 42, 601 et 606.
- BOST (R. W.), NICHOLSON (F.), Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1935, 7, 190.
- BRIEGLIEB (G.), ANGERER (G.), Angew. Chem., 1952, 64, 685.
- BUCKLEY (R.), COLTHURST (J. P.), Analyst, 1954, 79, 285.
- CALLAN (T.), HENDERSON (J. A.), STRAFFORD (N.), J. Soc. Chem. Indust., 1920, 39, 86.
- CANBÄCK (T.), Farm. Revy, 1949, 48, 153.
- CANBÄCK (T.), Svensk Farm. Tidskrift, 1950, 54, 1-17.
- DENNIS (L. M.), O'NEILL (J. G.), J. amer. chem. Soc., 1903, 25, 503.
- DENNIS (L. M.), Mc CARTHY (E. S.), ibid., 1908, 30, 233.
- DOLIN (B. H.), Indust. Hyg. Bull., 1943, 22, 9.

- 21 - DOLIN (B. H.), Ind. Engng Chem. , Anal. Ed. , 1943, 15, 242.
- 22 - ELLIOT (H.), DALTON (J.), Analyst, 1919, 44, 132.
- 23 - ENGLISH (F. L.), J. ind. Eng. Chem. , 1920, 12, 994.
- 24 - FABRE (A.), Rev. Pathol. gén. et comp. , 1954, 1, 242.
- 25 - FABRE (R.), Ann. pharm. fr. , 1944, 2, 108.
- 26 - FABRE (R.), ANDANT (A.), Recueil Trav. Inst. Nat. Hyg. , Masson, Paris, 1, 2, 233.
- 27 - FABRE (R.), FABRE (A.), Arch. Mal. prof. Méd. du Trav. 1948, 9, 97.
- 28 - FABRE (R.), MOUREU (H.), TRUHAUT (R.), CHOVIN (P.), TRUFFERT (L.), PERON (M.), WEBER (S.), Travaux IIème Congrès Tech. Nat. Séc. Hyg. Trav. La Baule, 1951, 160-161.
- 29 - FABRE (R.), MOUREU (H.), TRUHAUT (R.), CHOVIN (P.), TRUFFERT (L.), BOUDENE (C.), WEBER (S.), Essai d'établissement de méthodes normalisées pour le dosage des hydrocarbures benzéniques dans les solvants complexes et les produits finis, Institut National de Sécurité, Paris, 1957.
- 30 - FABRE (R.), TRUHAUT (R.), PERON (M.), Ann. pharm. fr. , 1950, 8, 613.
- 31 - FARMER (R. C.), J. chem. Soc. , 1959, 3425.
- 32 - FELLS (H. A.), FIRTH (J. B.), J. Soc. Chem. Indust. , 1927, 46, 39.
- 33 - FISCHER (G.), ZERBE (S.), Angew. Chem. , 1924, 37, 983.
- 34 - FLORENTIN (D.), VANDENBERGHE (H.), Bull. Soc. chim. , 1920, 27, (4), 158.
- 35 - FLORENTIN (D.), HEROS (M.), HEROS (R.), C.R. Acad. Sci. , 1942, 214, 906.
- 36 - FLORENTIN (D.), HEROS (M.), HEROS (R.), Bull. Soc. chim. , 1947, 14, (5), 92.
- 37 - GADASKIN (I. D.), Biochem. Z. , 1928, 198, 149.
- 38 - GIBSON (W. H.), DUCKHAM (R.), FAIRBAIRN (R.), J. chem. Soc. , 1922, 270.

- 39 - GRIGNARD (V.), *Traité de Chimie Organique*, 1ère édition, Masson, Paris, 1950, T. 7, p. 746.
- 40 - HABER (T.), *Chem. - Ztg.*, 1923, 47, 62.
- 41 - HANCOCK (W.), LAWS (E. Q.), *Analyst*, 1955, 80, 665.
- 42 - HANCOCK (W.), LAWS (E. Q.), *ibid.*, 1956, 81, 37.
- 43 - HANTZSCH (A.), KISSEL (H.), *Ber.*, 1899, 32, 3137.
- 44 - HANTZSCH (A.), *Ber.*, 1907, 40, 1523.
- 45 - HANTZSCH (A.), PICTON (N.), *Ber.*, 1909, 42, 2119.
- 46 - HANTZSCH (A.), VOIGT (K.), *Ber.*, 1912, 45, 85.
- 47 - HANTZSCH (A.), HEIN (F.), *Ber.*, 1919, 52, 493.
- 48 - HARBECK (E.), LUNGE (G.), *Z. anorg. allg. Chem.*, 1898, 16, 26.
- 49 - HEROS (M.), LE JAY (J.), *Médecin d'usine*, 1950, 12, 3.
- 50 - HEROS (M.), LE JAY (J.), *ibid.*, 1954, 16, 275.
- 51 - HETHERINGTON (J. A.), MASSON (I.), *J. chem. Soc.*, 1933, 105.
- 52 - HJELT (E.), MUKULA (A. L.), *Analyst*, 1958, 83, 283.
- 53 - HOFFERT (W. H.), *J. Soc. Chem. Indust.*, 1925, 44, 360.
- 54 - HUGGINS (C.), SMYTH (D. R.), *J. biol. Chem.*, 1947, 170, 391.
- 55 - JACKSON (C. L.), *Amer. chem. J.*, 1899, 11, 97.
- 56 - JACKSON (C. L.), MOORE (J. D.), *ibid.*, 1890, 12, 7.
- 57 - JACKSON (C. L.), MOORE (J. D.), *ibid.*, 1890, 12, 164.
- 58 - JACKSON (C. L.), *ibid.*, 1890, 12, 307.
- 59 - JACKSON (C. L.), ITTNER (M. H.), *Ber.*, 1895, 28, 3063.
- 60 - JACKSON (C. L.), SOCH (C. A.), *Amer. chem. J.*, 1896, 18, 133.
- 61 - JACKSON (C. L.), ITTNER (M. H.), *ibid.*, 1897, 19, 199.

- 62 - JACKSON (C. L.), BOOS (W. F.), *ibid.* , 1898, 20 , 444.
- 63 - JACKSON (C. L.), PHINNEY (J. I.), *ibid.* , 1899, 21 , 424.
- 64 - JACKSON (C. L.), GAZZOLO (F. H.), *ibid.* , 1900, 23 , 376.
- 65 - JACKSON (C. L.), EARLE (R. B.), *ibid.* , 1903, 29 , 89.
- 66 - JACKSON (C. L.), EARLE (R. B.), *ibid.* , 1903, 29 , 212.
- 67 - JANOVSKY (J. V.), ERB (L.), *Ber.* , 1886, 19 , 2158.
- 68 - JANOVSKY(J. V.), *Ber.* , 1891, 24 , 971.
- 69 - KETELAAR (J. A. A.), BLOKSMA (A. H.), *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* , 1948, 67 , 655.
- 70 - KETELAAR (J. A. A.), *ibid.* , 1950, 69 , 649.
- 71 - KETELAAR (J. A. A.), HELLINGMAN (J. E.), *Anal. Chem.* 1951, 23 , 646.
- 72 - KRIEGER (A.), *Chem. - Ztg.* , 1922, 46 , 468.
- 73 - LANDRY (A. S.), *Anal. Chem.* , 1949, 21 , 674.
- 74 - MARTIN (F.), COURTEIX (J.), VERTALIER (S.), *Bull. Soc. chim.* , 1958, (5), 494.
- 75 - MEISENHEIMER (J.), *Ann. Chem.* , 1902, 323 , 205.
- 76 - MEISENHEIMER (J.), COUNERADE (E.), *ibid.* , 1903, 330 , 133.
- 77 - MEISENHEIMER (J.), WITTE (K.), *Ber.* , 1903, 36 , 4164.
- 78 - MEISENHEIMER (J.), *Ber.* , 1903, 36 , 4174.
- 79 - MEISENHEIMER(J.), *Ann. Chem.* , 1907, 335 , 249.
- 80 - MILTON (R.), *Brit. Journ. Ind. Med.* , 1945, 2 , 1.
- 81 - MOREL, CHAVASSIEU, *C. R. Acad. Sci.* , 1906, 143 , 966.
- 82 - MORTON (D. A.), *J. amer. chem. Soc.* , 1906, 28 , 1728.
- 83 - NAVES (Y. R.), *Helv. chim. Acta.* , 1949, 32 , 1151.

- 84 - PAULING (L.), la Nature de la liaison chimique et la Structure des molécules et des cristaux, Traduction de la 2ème édition, Presses Universitaires de France, Paris, 1949, p. 204 - 208.
- 85 - PERONNET (M.), TRUHAUT (R.), Bull. Soc. chim. , 1933, 53, (4), 1464.
- 86 - PIANKOW (W.), Gigiena Truda, 1930, 1, 27. in réf. 85.
- 87 - PORTER (C. C.), Anal. Chem. , 1955, 27, 805.
- 88 - POSNER (E.), Z. anorg. allg. Chem. , 1928, 174, 290.
- 89 - PRIZTKER (J.), JUNGKUNZ (J.), Chem. -Ztg. , 1924, 48, 455.
- 90 - REISSERT (A.), Ber. , 1904, 37, 831.
- 91 - REITZENSTEIN (F.), STAMM (G.), J. Prakt. Chem. , 1910, 81, 168.
- 92 - ROUBAL (J.), ZDRAZIL (J.), Coll. czech. chem. Comm. , 1958, 23, 530.
- 93 - RUDOLPH (O.), Z. anal. Chem. , 1921, 60, 239.
- 94 - SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.), Manuel de Chimie gazière, 1921, p. 65.
- 95 - SCHRENK (H. H.), PEARCE (S. J.), YANT (W. P.), U.S. Bur. of Mines, Rpt. Invest. 1935, 3287.
- 96 - SEDIVEC (V.), Coll. Czech. chem. Comm. , 1956, 21, 820.
- 97 - SEDIVEC (V.), ibid. , 1956, 21, 965.
- 98 - SMYTH (H. F.), J. indust. Hyg. , 1931, 12, 230.
- 99 - SZECZENYI NAGY (L. von), Biochem. Z. , 1935, 281, 178.
- 100 - TAYLOR (F.), RINKENBACH (L.), U.S. Bur. of Mines, Rpt. Invest. , 1923, 219, 122.
- 101 - TRUFFERT (L.), Ann. Fals. Fraudes, 1952, 45, 181.
- 102 - VERAÏN (M.), VELTIN (J.), NOISETTE (G.), Arch. Mal. Prof. Méd. Trav. , 1949, 10, 600.

- 103 - WAHL (H.), Précis des Matières colorantes, 1ère édition, Presses Universitaires de France, Paris, 1957, T.2, p.22.
- 104 - WILLGERODT (C.), Ber. , 1892, 25, 608;
- 105 - WILLIAMS (E. C.), J. Soc. Chem. Indust. , 1924, 43, 97.
- 106 - YOSHIMICHI CHIBA, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japon), 1953, 11, 566. in Chem. Abstr. , 1955, 49, 919b.

""_"_"_"_"_"_"_"_"

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DE PHARMACIE

-:-:-:-

T H E S E

présentée par Mr DOMANGE Claude

Né le 26 août 1935

à FOUGEROLLES (Haute-Saône)

nationalité française

et portant le titre : DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU CHLOROBENZENE SOUS
FORME DE DINITRO-2,4 PHENOL - APPLICATION AU DOSAGE SIMULTANE DU CHLORO-
BENZENE ET DES HYDROCARBURES BENZENIQUES -

Vu,

NANCY

, le 25 Mai 1961

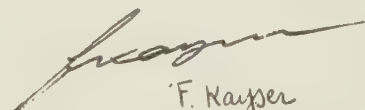
Président de thèse,


F. Kayser

Vu et approuvé

NANCY, le 25 Mai 1961

Le Doyen de la Faculté,


F. Kayser

Vu et permis d'imprimer

NANCY, le 26 MAI 1961

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,





P. IMBS



P. M. R.

10, Rue de Serre, 10

N A N C Y

